

**SINTESIS MALTOVANILAT MELALUI MEKANISME STEGLICH  
MENGUNAKAN PELARUT ASETON**

**MUHAMAD IRWAN SETIADI**

**0304030332**



**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS INDONESIA  
DEPOK  
2008**

**SINTESIS MALTOVANILAT MELALUI MEKANISME STEGLICH  
MENGUNAKAN PELARUT ASETON**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**MUHAMAD IRWAN SETIADI**

**0304030332**



**DEPOK**

**2008**

**SKRIPSI : SINTESIS MALTOVANILAT MELALUI MEKANISME  
STEGLICH MENGGUNAKAN PELARUT ASETON**

**NAMA : MUHAMAD IRWAN SETIADI**

**NPM : 0304030332**

**SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI**

**DEPOK, JULI 2008**



**Prof. Dr. Soleh Kosela, M. Sc**

**PEMBIMBING**

**Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :**

**Penguji I : Dr. Herry Cahyana**

**Penguji II : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi**

**Penguji III : Dr. Ridla Bakri, M. Phil**

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT karena atas rahmat, kasih sayang dan petunjuk-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini sesuai waktu yang ditargetkan. Salawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Rasulullah Muhammad SAW yang benar-benar merupakan suri tauladan bagi semesta alam.

Rasa terimakasih yang begitu dalam penulis ucapkan kepada orang-orang tercinta yang sangat berarti bagi penulis:

1. kepada kedua orang tua dan saudara penulis yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan semangat dan doa pada penulis
2. kepada Bpk. Prof. Dr. Soleh Kosela, M. Sc selaku pembimbing yang telah begitu banyak memberikan bantuan, bimbingan dan dorongan semangat yang sangat berarti bagi penulis
3. kepada Bpk. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian
4. kepada seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang tidak hanya memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat, tetapi juga telah menjadi sumber inspirasi yang berarti bagi penulis

5. kepada pihak-pihak yang telah membantu proses sintesis dan analisis:  
Bpk. Dr. M. Hanafi, Bpk Ngadiman, Bu Puspa, Mba Anita, dan Mba Lala (LIPI); Mba Prita (UIN Syarif Hidayatullah)
6. kepada Ridwan Ali, Eka, Veronika, dan Ruth sebagai rekan satu tim penelitian, teman-teman penelitian: Wakhid, Isal, Imah, Zasty, Kiki, Basit, Atul, Ari, Ami, Citra, Hamim, Opik, Farida, Atri, Nur, Fitri, Tina, Kurnia, Ratna, Lindiyah, dll
7. kepada Nur Ayu Devianti dan sahabat-sahabat : Nur Salim Ridlo, Danar Kurniawan, Septiana Dwi P, Niezha Eka Putri, Eka Fitrianti, Yunita Indrianti, Indah Suswanti yang telah banyak memberikan bantuan dan dukungan kepada penulis
8. kepada Wahyu Permata yang telah mengantarkan penulis ke LIPI dan UIN Syarif Hidayatullah. Serta kepada Mia Haryanto yang telah meminjamkan notebooknya
9. kepada teman-teman Kimia 2004, alumni SMUN 13 Jakarta angkatan 2004, pengajar, staf, dan siswa Nurul Fikri, teman-teman pengurus IKAHIMKI, HMDK, dan kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis.

Akhirnya, penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak, amin.

Penulis

2008

## ABSTRAK

Maltosa merupakan disakarida utama yang diperoleh dari hidrolisis pati. Maltosa banyak memiliki gugus hidroksil (-OH) sehingga dari satu senyawa maltosa dapat direaksikan dengan suatu asam karboksilat membentuk suatu ester. Salah satu senyawa yang termasuk ke dalam asam karboksilat adalah asam vanilat yang merupakan hasil oksidasi dari vanilin dan merupakan salah satu senyawa fenolik. Pada penelitian ini, asam vanilat yang digunakan berasal dari vanilin yang dioksidasi oleh  $\text{Ag}_2\text{O}$  yang terbentuk dari reaksi  $\text{AgNO}_3$  dengan  $\text{NaOH}$  yang berlebih. Asam vanilat yang dihasilkan dari percobaan memiliki rendemen sebesar 86,23%. Esterifikasi maltosa dengan asam vanilat dilakukan melalui mekanisme Steglich, yaitu dengan menggunakan DCC dan DMAP sebagai aktivator dan katalis serta menggunakan aseton sebagai pelarut. Ester maltovanilat yang dihasilkan dari percobaan memiliki rendemen sebesar 79,84 %. Ester maltovanilat yang dihasilkan memiliki kemampuan sebagai zat antioksidan dengan  $\text{IC}_{50} = 939,66$  ppm

Kata kunci : vanilin, asam vanilat, maltosa, esterifikasi Steglich, maltovanilat, antioksidan

x + 57 hlm.; gbr.; tab.; lamp.;

bibliografi : 22 (1967-2008)

# DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR.....	i
ABSTRAK.....	iii
DAFTAR ISI.....	iv
DAFTAR GAMBAR.....	vii
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR LAMPIRAN.....	x
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	2
1.3 Hipotesis.....	2
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA.....	3
2.1 Maltosa.....	3
2.2 Vanilin.....	5
2.3 Asam Vanilat.....	7
2.4 Aldehida.....	8
2.5 Asam Karboksilat.....	10
2.6 Ester.....	12
2.7 DCC.....	14

2.8 DMAP.....	15
2.9 Aseton.....	16
2.10 Antioksidan.....	17
2.11 KLT (Kromatografi Lapis Tipis).....	18
2.12 Spektroskopi Inframerah.....	20
BAB III. METODE PENELITIAN.....	22
3.1 Alat dan Bahan.....	22
3.1.1 Alat.....	22
3.1.2 Bahan.....	23
3.2 Cara Kerja.....	23
3.2.1 Pembuatan Asam Vanilat.....	23
3.2.1.1 Oksidasi Vanilin.....	23
3.2.1.2 Ekstraksi Asam Vanilat.....	24
3.2.1.3 Uji Kemurnian.....	24
3.2.2 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Maltosa.....	25
3.2.2.1 Proses Pemurnian Produk.....	25
3.2.2.2 Uji Kemurnian.....	25
3.2.3 Uji Antioksidan.....	26
3.2.3.1 Penyiapan Larutan Pereaksi.....	26
3.2.3.2 Pengukuran Absorbansi Inhibisi Radikal Bebas DPPH.....	26
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1 Pembuatan Asam Vanilat.....	27



4.2 Ekstraksi Asam Vanilat.....	31
4.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat.....	31
4.4 Analisis FT-IR Asam Vanilat.....	33
4.5 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Maltosa.....	34
4.6 Proses Pemurnian Ester Maltovanilat.....	38
4.7 Uji Kemurnian Ester Maltovanilat.....	40
4.8 Analisis FT-IR Ester Maltovanilat.....	41
4.9 Uji Aktivitas Antioksidan.....	43
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	46
DAFTAR PUSTAKA.....	48
LAMPIRAN.....	51

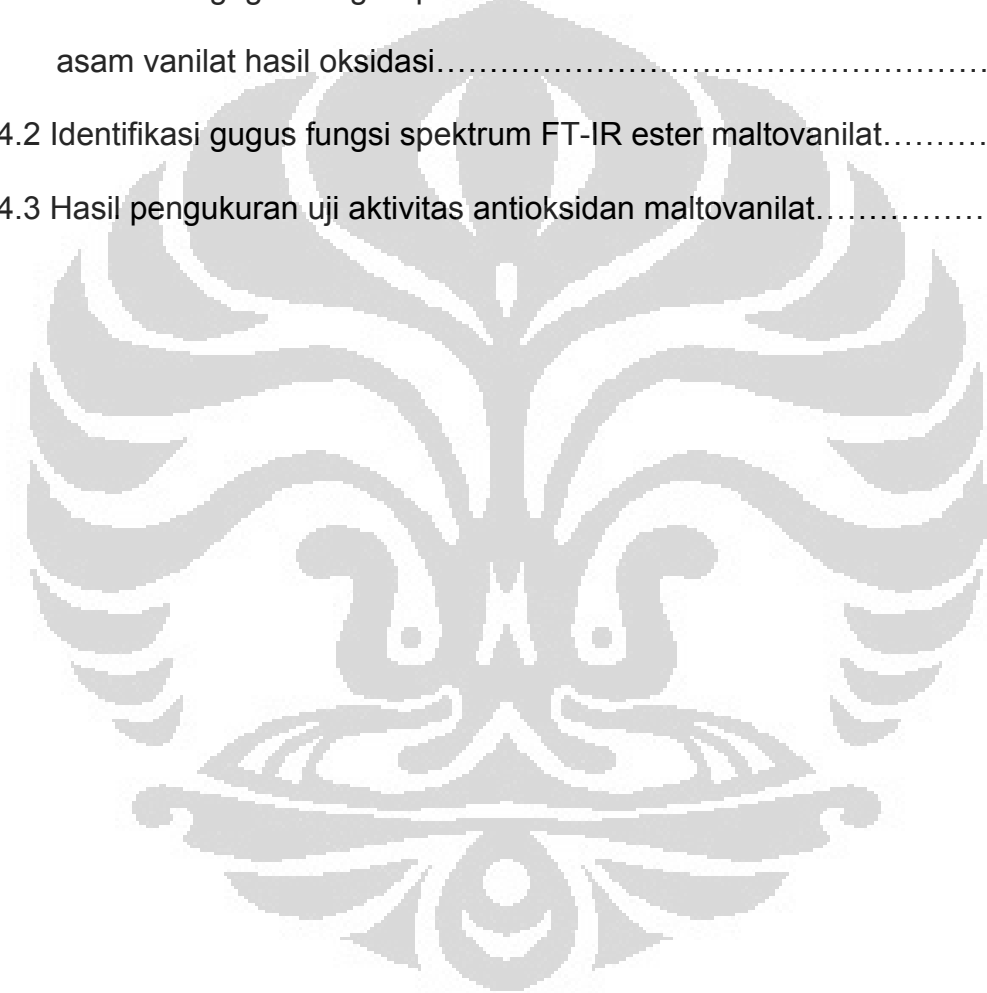
## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Proyeksi Haworth maltosa.....	4
2.2 Konformasi kursi maltosa.....	4
2.3 Struktur vanilin.....	5
2.4 <i>Vanilla planifolia</i> .....	6
2.5 Reaksi sintesis vanilin.....	6
2.6 Struktur asam vanilat.....	7
2.7 Reaksi Oksidasi vanilin menjadi Asam Vanilat.....	8
2.8 Gugus karbonil.....	9
2.9 Asam karboksilat.....	10
2.10 Resonansi anion karboksilat.....	10
2.11 Suatu dimer asam karboksilat.....	11
2.12 Mekanisme reaksi esterifikasi Steglich.....	13
2.13 Struktur maltootavanilat.....	14
2.14 Struktur DCC.....	15
2.15 Struktur DMAP.....	15
2.16 Pembentukan ion enolat.....	16
2.17 Mekanisme antioksidan tipe fenolik.....	18
2.18 Bagan kromatografi lapis tipis.....	19

4.1 Endapan Ag <sub>2</sub> O.....	28
4.2 Mekanisme reaksi Cannizaro pada vanilin.....	30
4.3 Endapan Asam Vanilat.....	31
4.4 KLT asam vanilat hasil oksidasi.....	32
4.5 Mekanisme reaksi asam vanilat dengan maltosa melalui mekanisme Steglich.....	38
4.6 DCU (disikloheksilurea).....	39
4.7 KLT ester maltovanilat sebelum pemurnian.....	39
4.8 Ester maltovanilat.....	40
4.9 KLT ester maltovanilat setelah pemurnian.....	41
4.10 Mekanisme <i>radical scavenger</i> terhadap DPPH.....	43

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR asam vanilat standar dengan asam vanilat hasil oksidasi.....	33
4.2 Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester maltovanilat.....	42
4.3 Hasil pengukuran uji aktivitas antioksidan maltovanilat.....	44



## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Pembuatan Asam Vanilat.....	51
Lampiran 2. Pembuatan Ester Maltovanilat.....	52
Lampiran 3. Perhitungan Uji Aktivitas Antioksidan Maltovanilat.....	53
Lampiran 4. Spektrum FT-IR Vanilin.....	54
Lampiran 5. Spektrum FT-IR Asam Vanilat Standar.....	55
Lampiran 6. Spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi vanillin.....	56
Lampiran 7. Spektrum FT-IR maltovanilat hasil sintesis dari maltosa dengan asam vanilat.....	57

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Karbohidrat merupakan senyawa organik yang ditemukan di alam dengan unsur utama penyusunnya karbon, hidrogen, dan oksigen. Salah satu jenis senyawa karbohidrat yang sering dijumpai adalah maltosa. Maltosa merupakan disakarida utama yang diperoleh dari hidrolisis pati. Maltosa termasuk ke dalam jenis disakarida yang apabila dihidrolisis akan menghasilkan dua molekul glukosa. Maltosa banyak memiliki gugus hidroksil (-OH) baik dalam posisi primer, maupun posisi sekunder. Pada posisi sekunder gugus hidroksil terdapat pada posisi equatorial dan aksial pada konformasi kursi. Karena maltosa memiliki banyak gugus hidroksil (-OH), maka dari satu senyawa maltosa dapat direaksikan dengan suatu asam karboksilat membentuk suatu ester. Dalam proses esterifikasi, dua hingga delapan molekul asam karboksilat dapat bereaksi dengan satu molekul maltosa. Hal ini terjadi karena gugus hidroksil pada setiap posisi dalam konformasi kursi memiliki kereaktifan yang berbeda-beda.

Salah satu senyawa yang termasuk ke dalam asam karboksilat adalah asam vanilat. Asam vanilat merupakan hasil oksidasi dari vanilin yang banyak terdapat dalam tanaman *Vanilla planifolia*. Asam vanilat merupakan salah satu senyawa fenolik karena memiliki gugus hidroksil (-OH) yang terikat pada

karbon cincin aromatik. Senyawa fenolik sangat efektif sebagai antioksidan karena dapat menangkap radikal bebas. Salah satu cara memperbanyak gugus fenolik pada asam vanilat yaitu esterifikasi asam vanilat dengan maltosa. Hal ini akan memperbanyak senyawa fenolik, dua hingga delapan senyawa fenolik yang terbentuk. Dengan banyaknya senyawa fenolik, senyawa yang dihasilkan dari esterifikasi tersebut memiliki keefektifan sebagai antioksidan yang cukup besar. Hal ini akan meningkatkan nilai tambah dari reaktan tersebut, yaitu maltosa dan vanilin.

## **1.2 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan senyawa ester maltovanilat dari maltosa dan asam vanilat melalui mekanisme Steglich dengan pelarut aseton. Dari proses esterifikasi diharapkan menghasilkan suatu senyawa yang berfungsi sebagai zat antioksidan.

## **1.3 Hipotesis**

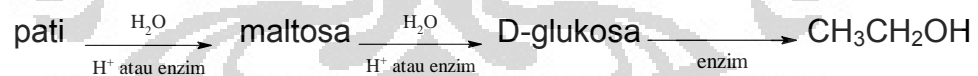
Reaksi antara maltosa dengan asam vanilat dapat terbentuk melalui mekanisme Steglich dengan pelarut aseton. Ester maltovanilat yang terbentuk berguna sebagai zat antioksidan.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

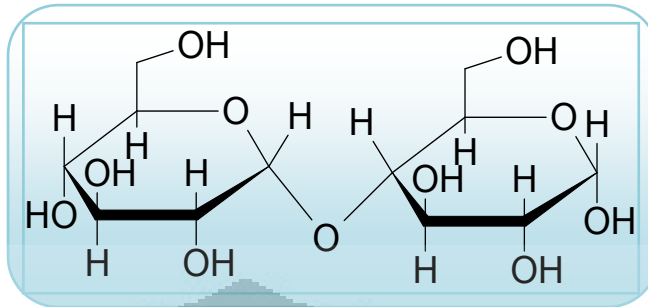
#### 2.1 Maltosa

Maltosa merupakan disakarida utama yang diperoleh dari hidrolisis pati. Pati dihidrolisis menjadi maltosa oleh enzim yang terdapat dalam air liur yang disebut  $\alpha$ -1,4-glukan 4-glukanohidrolase. Enzim  $\alpha$ -1,4-glukan *maltoidrolase*, yang terdapat dalam kecambah jelai (malt), mengubah pati secara spesifik menjadi satuan maltosa. Dalam pembuatan bir, malt digunakan untuk mengubah pati dari gandum atau sumber lain menjadi maltosa. Suatu enzim dalam ragi ( $\alpha$ -glukosidase) mengkatalisis hidrolisis maltosa menjadi D-glukosa, yang oleh enzim lain dalam ragi diubah menjadi etanol.<sup>1</sup>

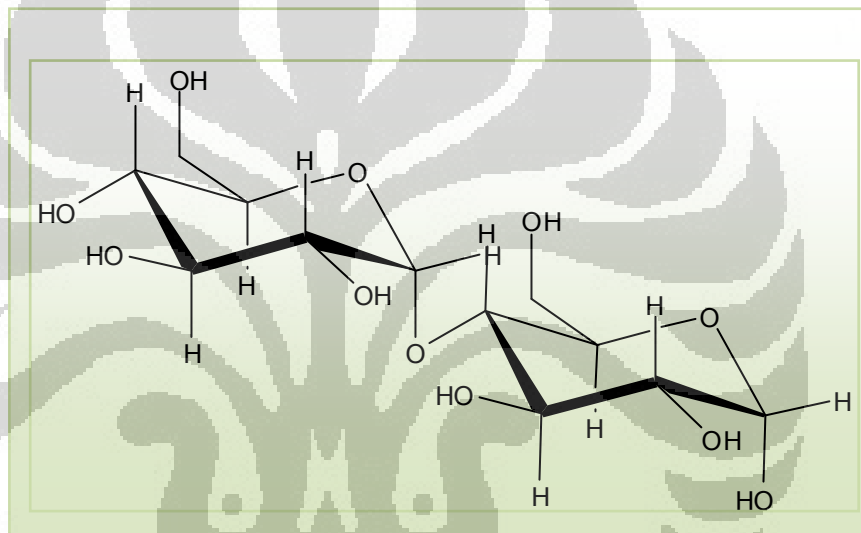


Satu molekul maltosa menghasilkan dua molekul D-glukosa yang saling bertautan. Ternyata bahwa karbon anomerik dari unit sebelah kiri tertaut dengan hidroksil C-4 dari unit sebelah kanan sebagai suatu asetal (glikosida). Konfigurasi pada karbon anomerik di unit sebelah kiri ialah  $\alpha$ . Dalam bentuk kristal, karbon anomerik dari unit kanan memiliki konfigurasi  $\alpha$ . Kedua unit ini ialah piranosa.





**Gambar 2.1.** Proyeksi Haworth maltosa



**Gambar 2.2.** Konformasi kursi maltosa

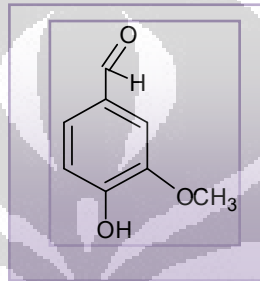
Nama sistematis untuk maltosa ialah 4-O-( $\alpha$ -D-glukopiranosil)- $\alpha$ -D-glukopiranososa. Nama ini menjelaskan strukturnya dengan lengkap, termasuk nama setiap unit (D-glukosa), bentuk cincin (piranososa), konfigurasi pada setiap karbon anomerik ( $\alpha$  atau  $\beta$ ), dan lokasi gugus hidroksil yang terlibat dalam ikatan glikosidik (4-O).<sup>2</sup>

Karbon anomerik di unit glukosa sebelah kanan pada maltosa ialah suatu hemiasetal. Secara alami, bila maltosa berada dalam larutan, fungsi hemiasetal ini akan berkesetimbangan dengan bentuk aldehida rantai

terbuka. Dengan demikian, maltosa menghasilkan uji Tollens positif dan reaksi lain yang serupa pada karbon anomerik glukosa.

## 2.2 Vanilin<sup>3</sup>

Vanilin memiliki rumus molekul  $C_8H_8O_3$  dengan struktur molekul sebagai berikut :



**Gambar 2.3.** Struktur vanilin

Nama lain dari senyawa vanilin adalah 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid. Gugus fungsi yang terdapat pada senyawa vanilin ialah gugus aldehyd, eter, dan fenol.

Vanilin alami diperoleh dari fermentasi glukovanilin yang dihasilkan dari tanaman *Vanilla planifolia* yang klasifikasi secara taksonominya adalah sebagai berikut :<sup>4</sup>

- Kingdom : Plantae
- Divisi : Tracheophyta
- Kelas : Monocotyledoneae
- Ordo : Orchidales
- Famili : Orchidaceae
- Subfamili : Vanilloideae

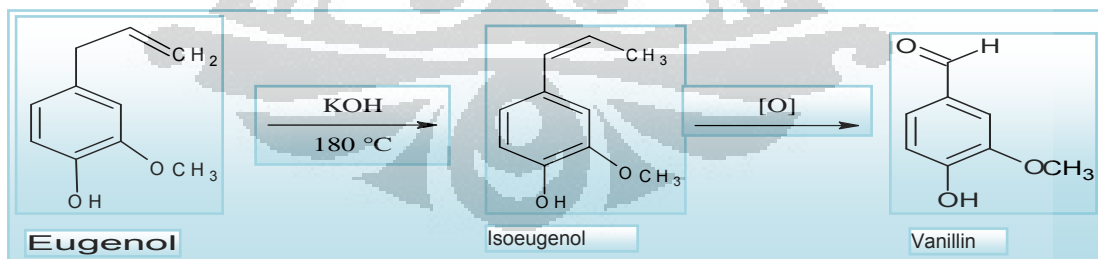
Genus : Vanilla

Spesies : *Vanilla planifolia*



Gambar 2.4. *Vanilla planifolia*

Vanilin juga dapat disintesis dalam laboratorium melalui dua tahap, yaitu bila eugenol dipanaskan dengan KOH pada temperatur  $180^{\circ}\text{C}$  akan menjadi isoeugenol, kemudian isoeugenol dioksidasi menjadi vanilin. Reaksinya sebagai berikut :<sup>5</sup>

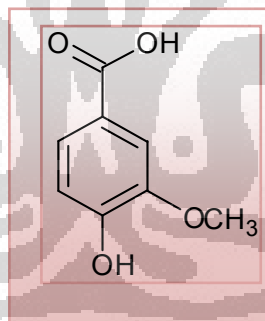


Gambar 2.5. Reaksi sintesis vanilin

Vanilin secara luas digunakan sebagai bahan tambahan untuk minuman, masakan, dan sebagai tambahan aroma untuk lilin, dupa, wewangian, dan penyegar udara. Buah *Vanilla planifolia* berkhasiat sebagai obat pusing dan sebagai bahan kosmetika.

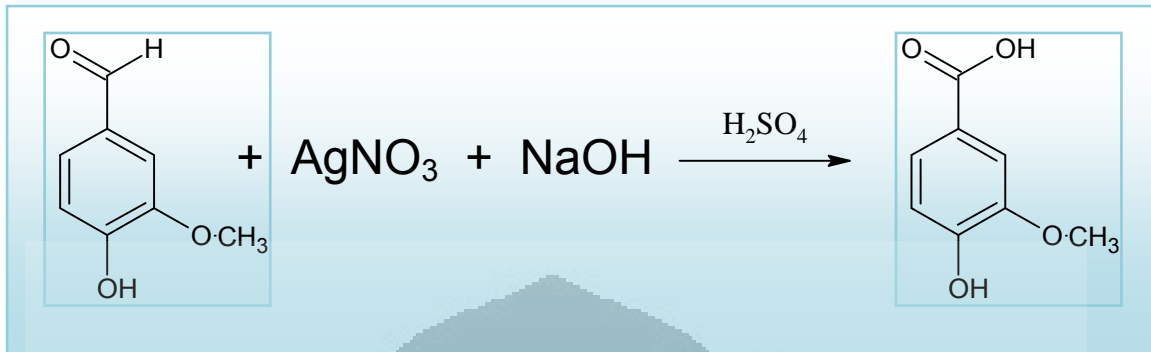
### 2.3 Asam Vanilat<sup>6</sup>

Asam vanilat memiliki rumus molekul  $C_8H_8O_4$  dengan nama lain asam 4-hidroksi-3-metoksibenzoat. Asam vanilat memiliki gugus asam karboksilat, eter, dan fenol. Secara fisik asam vanilat berupa padatan atau kristal berwarna putih hingga kuning muda dengan titik leleh  $211-213^{\circ}C$ . Asam vanilat sedikit larut dalam air dan stabil dalam kondisi ruang.



**Gambar 2.6.** Struktur asam vanilat

Asam vanilat merupakan hasil oksidasi dari vanilin. Salah satu metode oksidasi asam vanilat yang terbukti baik dan dapat menghasilkan rendemen dalam jumlah besar adalah oksidasi vanilin dengan menggunakan perak nitrat dan penambahan basa berlebih, yang ditemukan oleh seorang yang bernama Irwin Pearl (1946).<sup>7</sup>



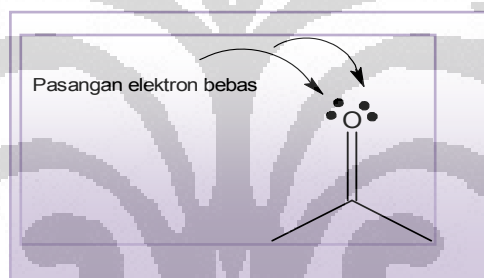
**Gambar 2.7.** Reaksi Oksidasi vanilin menjadi Asam Vanilat

Secara alami asam vanilat juga terdapat dalam buah vanila, namun dengan konsentrasi yang juga lebih sedikit dari vanilin. Asam vanilat yang merupakan intermediet dalam degradasi lignin oleh jamur adalah substrat yang baik untuk produksi vanilin. Derivat asam vanilat juga digunakan dalam bidang farmasi dan kesehatan.

#### 2.4 Aldehida

Aldehida merupakan salah satu kelompok senyawa organik yang mengandung gugus karbonil. Aldehida mempunyai sekurang-kurangnya satu atom hidrogen yang terikat pada karbon karbonilnya. Dalam sistem IUPAC, nama suatu aldehida diturunkan dari nama alkana induknya dengan mengubah huruf akhir -a menjadi -al, gugus -CHO selalu memiliki nomor 1 untuk karbonnya. Sedangkan nama trivial aldehida diberi nama berdasarkan nama asam karboksilat induknya dengan mengubah akhiran *asam -oat* atau *asam*

-al menjadi akhiran *aldehida*. Posisi-posisi lain dalam suatu molekul dapat dirujuk oleh huruf Yunani, dalam hubungannya dengan gugus karbonil itu. Karbon terdekat dengan -CHO disebut karbon alfa ( $\alpha$ ). Karbon berikutnya beta ( $\beta$ ), kemudian gamma ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), dan seterusnya. Kadang-kadang digunakan omega ( $\omega$ ), untuk menandai karbon ujung (dari) suatu rantai panjang, tanpa memperhatikan banyaknya atom karbon sebenarnya. Penandaan huruf Yunani dapat digunakan dalam nama trivial senyawa karbonil, tetapi tidak dalam nama IUPAC.<sup>1</sup>



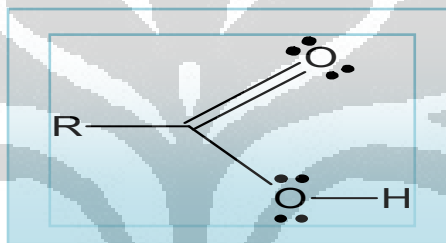
**Gambar 2.8.** Gugus karbonil

Gugus karbonil terdiri dari sebuah atom karbon  $sp^2$  yang dihubungkan ke sebuah atom oksigen oleh sebuah ikatan sigma dan sebuah ikatan  $\pi$ . Ikatan-ikatan sigma gugus karbonil terletak dalam suatu bidang dengan sudut ikatan kira-kira  $120^\circ$  disekitar karbon  $sp^2$ . Ikatan  $\pi$  yang menghubungkan C dan O terletak diatas dan dibawah bidang ikatan sigma tersebut. Oksigen gugus karbonil mempunyai dua pasang elektron bebas.

Dalam laboratorium, cara paling lazim untuk membuat suatu aldehida sederhana ialah dengan oksidasi suatu alkohol primer. Aldehida juga dapat dioksidasi lebih lanjut membentuk suatu senyawa asam karboksilat.

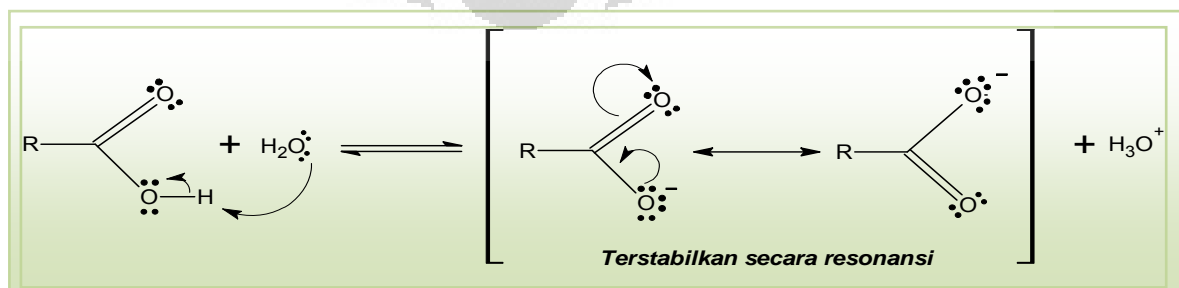
## 2.5 Asam Karboksilat

Asam karboksilat adalah suatu senyawa organik yang mengandung gugus karboksil (-COOH). Gugus karboksil mengandung sebuah gugus karbonil dan sebuah gugus hidroksil. Antaraksi dari kedua gugus ini mengakibatkan suatu kereaktifan kimia yang unik untuk asam karboksilat.



Gambar 2.9. Asam karboksilat

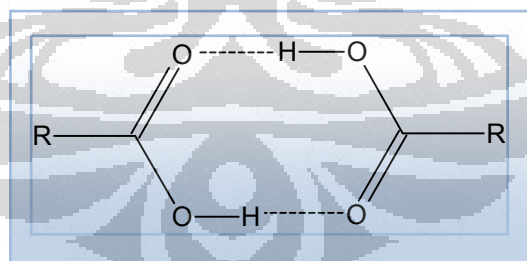
Sifat kimia yang paling menonjol dari asam karboksilat ialah keasamannya. Dibandingkan dengan asam mineral seperti HCl dan HNO<sub>3</sub>, asam karboksilat adalah asam lemah. Namun asam karboksilat lebih bersifat asam daripada alkohol atau fenol, terutama karena stabilisasi resonansi anion karboksilatnya, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>.



Gambar 2.10. Resonansi anion karboksilat

Nama IUPAC suatu asam karboksilat alifatik adalah nama alkana induknya, dengan akhir –a diubah dengan imbuhan asam –oat. Karbon karboksil diberi no.1, seperti pada aldehida. Untuk lima asam karboksilat pertama, nama trivialnya lebih sering digunakan daripada nama IUPAC, seperti asam format, asam asetat, asam propionat, asam butirat, dan asam valerat. Seperti pada aldehida, huruf Yunani dapat digunakan dalam nama trivial asam karboksilat untuk mengacu pada suatu posisi dalam molekul relatif terhadap gugus karboksil.<sup>2</sup>

Secara ideal struktur gugus karbonil sesuai untuk membentuk dua ikatan hidrogen antara sepasang molekul. Sepasang molekul asam karboksilat yang saling berikatan hidrogen seringkali dirujuk sebagai dimer asam karboksilat. Karena kuatnya ikatan hidrogen ini, asam karboksilat dijumpai dalam bentuk dimer, bahkan dalam fasa uap.



**Gambar 2.11.** Suatu dimer asam karboksilat

Jalur sintetik untuk mendapatkan asam karboksilat dapat dikelompokkan dalam tiga tipe reaksi, yaitu hidrolisis derivat asam karboksilat, reaksi oksidasi, dan reaksi Grignard. Hidrolisis derivat asam



karboksilat terjadi dari serangan air atau  $\text{OH}^-$  pada karbon karbonil dari derivat itu. Reaksi oksidasi yang umum dalam pembuatan asam karboksilat yaitu oksidasi alkohol primer, oksidasi aldehida, oksidasi alkena, dan oksidasi alkil benzena tersubstitusi. Pada pembuatan asam karboksilat dengan menggunakan pereaksi Grignard menghasilkan asam karboksilat yang satu karbon lebih banyak daripada alkil halidanya.<sup>1</sup>

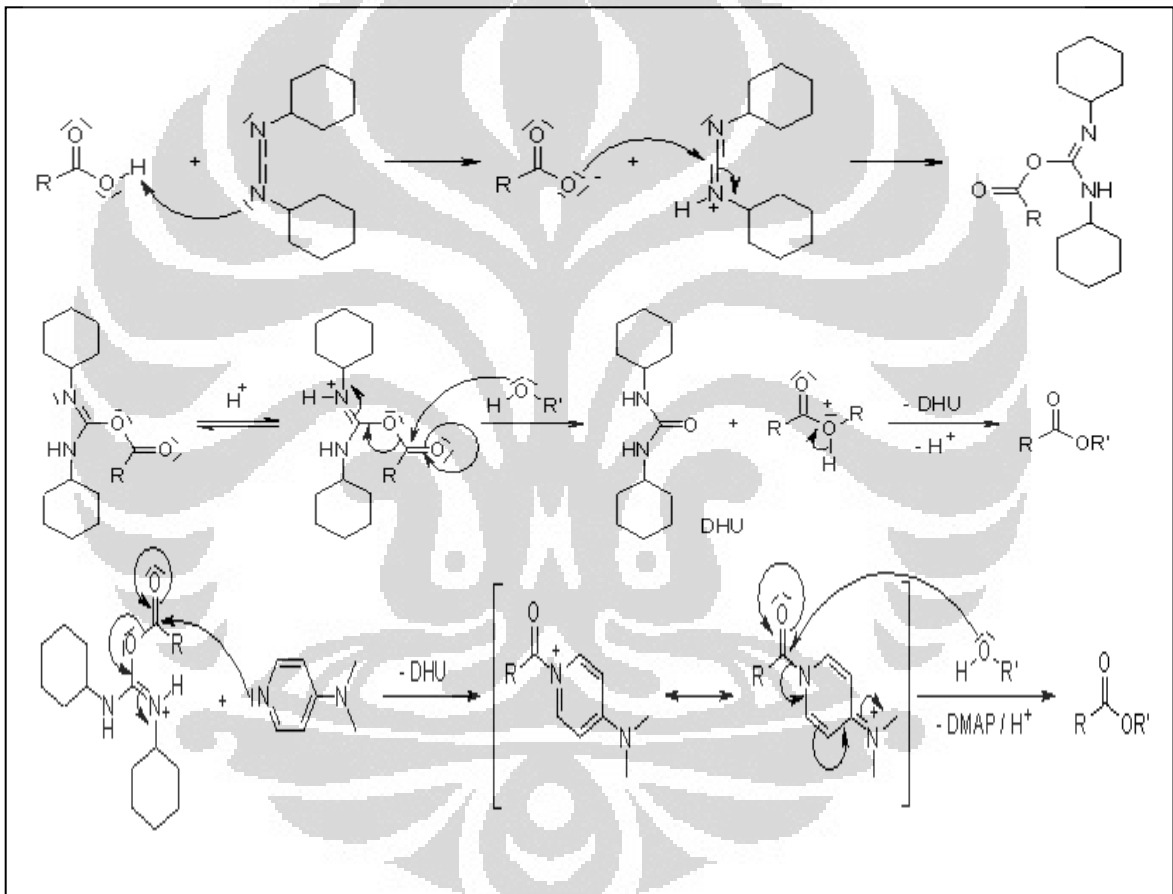
## 2.6 Ester

Ester merupakan salah satu derivat asam karboksilat yang gugus hidroksilnya digantikan oleh gugus alkoksi (OR). Nama suatu ester terdiri dari dua kata. Kata pertama ialah nama gugus alkil yang terikat pada oksigen ester. Kata kedua berasal dari nama asam karboksilatnya, dengan menghilangkan kata asam.

Beberapa ester merupakan zat yang berbau enak dan menyebabkan cita rasa dan harum dari banyak buah-buahan dan bunga. Beberapa contoh senyawa ester yang mempunyai aroma buah adalah etil butirat (buah nanas), pentil asetat (buah pisang), oktil asetat (buah jeruk).<sup>2</sup>

Proses pembuatan ester dinamakan esterifikasi. Ada berbagai macam cara dalam pembuatan ester, salah satunya adalah esterifikasi Steglich. Esterifikasi Steglich merupakan suatu esterifikasi yang menggunakan senyawa DCC sebagai aktivator dan DMAP sebagai katalis. Dengan metode esterifikasi Steglich, substrat asam karboksilat yang sterik tetap dapat membuat ester. Mekanisme ini dimulai ketika suatu asam karboksilat

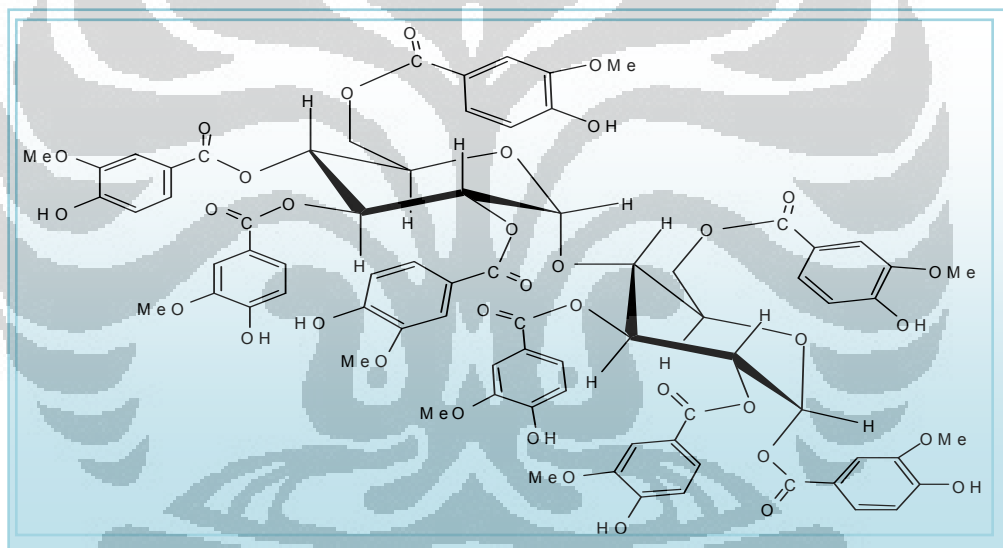
bereaksi dengan DCC membentuk senyawa intermediet O-asilisourea, yang kereaktifannya serupa dengan tingkat kereaktifan senyawa anhidrida karboksilat. Kemudian DMAP sebagai nukleofil yang lebih kuat dari alkohol bereaksi dengan O-asilisourea membentuk senyawa intermediet yang reaktif untuk direaksikan dengan alkohol membentuk ester.



**Gambar 2.12.** Mekanisme reaksi esterifikasi Steglich<sup>8</sup>

Pada tahun 1999, Potier, P, dkk<sup>9</sup> melakukan sintesis senyawa ester sukrogalat dari sukrosa dengan asam galat. Pada penelitiannya, sebanyak dua, tiga, enam, dan delapan gugus –OH pada sukrosa berhasil diesterifikasi melalui metode yang berbeda-beda.

Pada penelitian ini, ester yang dihasilkan berasal dari maltosa dan asam vanilat hasil oksidasi dari vanilin. Dalam proses esterifikasi ini, dua hingga delapan molekul asam vanilat dapat bereaksi dengan satu molekul maltosa membentuk maltovanilat.

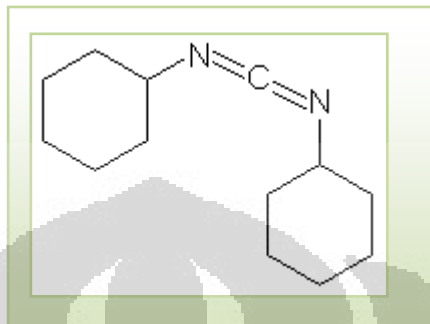


**Gambar 2.13.** Struktur maltooktavanilat

## 2.7 DCC<sup>10</sup>

DCC merupakan pereaksi organik yang digunakan sebagai aktivator dalam beberapa reaksi organik. Nama IUPAC dari DCC adalah N,N'-disikloheksilkarbodiimida dengan rumus molekul  $C_{13}H_{22}N_2$ . DCC

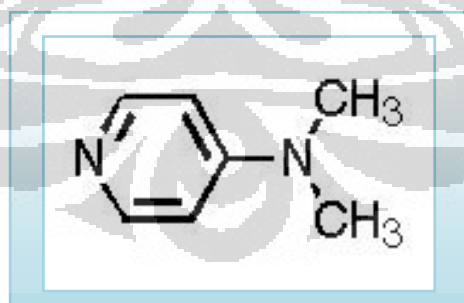
memiliki massa molekul relatif 206,33 g/mol dengan densitas 1,325 g/mol, titik leleh 34<sup>0</sup>C, dan titik didih 122<sup>0</sup>C.



**Gambar 2.14.** Struktur DCC

## 2.8 DMAP<sup>11</sup>

DMAP merupakan katalis nukleofilik yang dapat mengkatalisis banyak reaksi. Nama IUPAC dari DMAP adalah 4-N,N'-dimetilaminopiridin dengan rumus molekul C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. DMAP memiliki massa molekul relatif 122,17 g/mol dengan titik leleh 110-113<sup>0</sup>C dan titik didih 162<sup>0</sup>C pada tekanan 50mmHg.

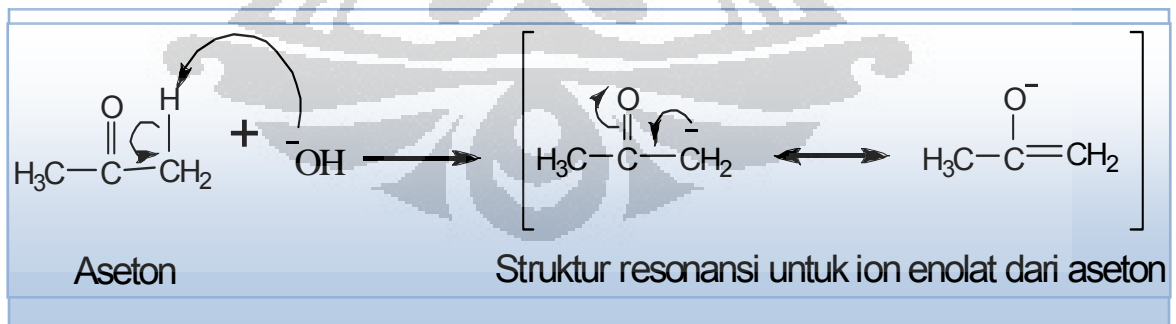


**Gambar 2.15.** Struktur DMAP

## 2.9 Aseton

Aseton adalah suatu senyawa keton yang paling sederhana. Nama lain dari aseton adalah propanon, dimetil keton, 2-propanon, propan-2-on, dan  $\beta$ -ketopropana. Aseton adalah larutan yang tak berwarna dan mudah menguap. Aseton mudah larut dalam air, etanol, eter, dan lain-lain, sehingga aseton merupakan pelarut yang sangat penting. Di dalam rumah tangga, aseton digunakan sebagai bahan aktif dalam cat *thinner* dan penghapus cat kuku. Dalam laboratorium, aseton digunakan sebagai pelarut aprotik dalam bermacam-macam reaksi organik.

Aseton memiliki 6 hidrogen yang berposisi  $\alpha$ . Hidrogen yang berposisi  $\alpha$  mudah disingkirkan oleh suatu basa kuat sehingga membentuk ion enolat yang stabil karena pengaruh resonansi. Ion enolat ini dapat digunakan sebagai nukleofil dalam reaksi organik.



**Gambar 2.16.** Pembentukan ion enolat<sup>1</sup>

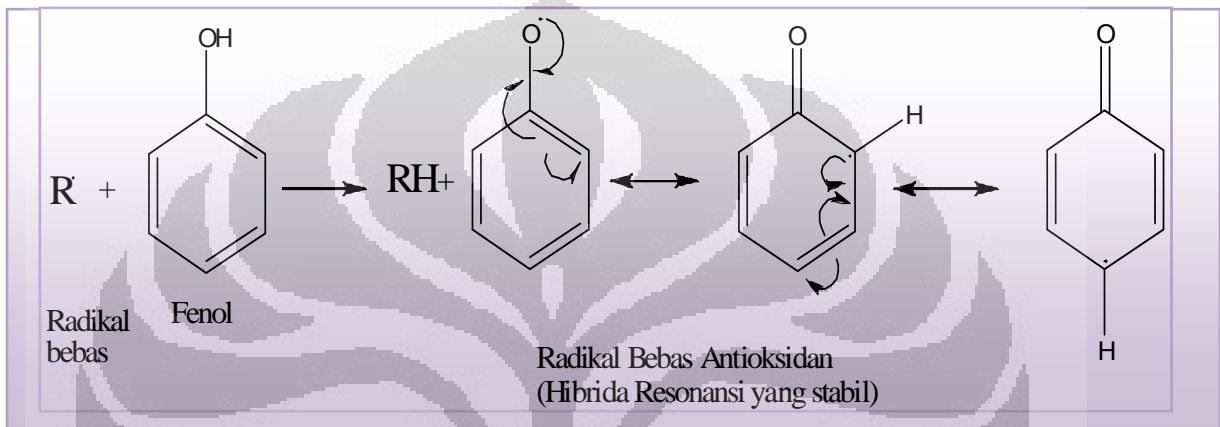
## 2.10 Antioksidan<sup>12, 13, 14</sup>

Berbagai definisi telah diberikan untuk menggambarkan antioksidan. Secara umum, antioksidan didefinisikan sebagai senyawa yang dapat menunda, memperlambat dan mencegah proses oksidasi lipid. Dalam arti khusus, antioksidan adalah zat yang dapat menunda atau mencegah terjadinya reaksi antioksidasi radikal bebas dalam oksidasi lipid ( Kochhar dan Rossell, 1990) Menurut Cuppert (1997) antioksidan dinyatakan sebagai senyawa secara nyata dapat memperlambat oksidasi, walaupun dengan konsentrasi yang lebih rendah sekalipun dibandingkan dengan substrat yang dapat dioksidasi.

Antioksidan sangat beragam jenisnya. Berdasarkan sumbernya antioksidan dibagi dalam dua kelompok, yaitu antioksidan alami (antioksidan hasil ekstraksi bahan alami) dan antioksidan sintetik (antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesis reaksi kimia). Menurut Pratt dan Hudson (1990) serta Shahidi dan Naczk (1950), senyawa antioksidan alami tumbuhan umumnya adalah senyawa fenolik atau polifenolik yang dapat berupa golongan flavonoid, turunan asam sinamat, kumarin, tokoferol, dan asam-asam organik polifungsional. Sedangkan antioksidan sintetik yang cukup luas dikenal adalah BHA (*butylated hydroxyanisole*) dan BHT (*butylated hydroxytoluene*).

Pada dasarnya, senyawa antioksidan menghambat proses oksidasi suatu zat dengan cara bereaksi dengan zat pengoksidasi (seperti radikal peroksi dan hidroksi) membentuk senyawa hasil oksidasi yang lebih stabil

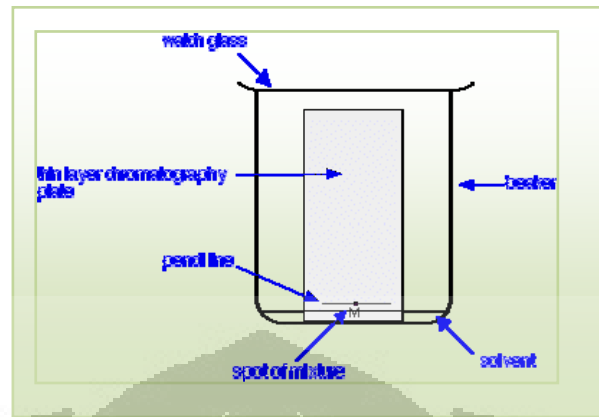
daripada zat yang dilindunginya. Senyawa fenolik melindungi suatu zat dari oksidasi dengan cara bereaksi dengan zat pengoksidasi membentuk radikal fenoksi yang stabil, dimana radikal yang terbentuk distabilkan dengan delokalisasi elektron pada cincin benzena.



**Gambar 2.17.** Mekanisme antioksidan tipe fenolik

## 2.11 KLT (Kromatografi Lapis Tipis)<sup>15, 16</sup>

Kromatografi adalah teknik pemisahan berdasarkan perbedaan interaksi komponen-komponen dalam sampel terhadap fasa diam dan fasa gerak. Fase gerak mengalir melalui fase diam dan membawa komponen-komponen yang terdapat dalam campuran. Komponen-komponen yang berbeda bergerak pada laju yang berbeda. Kromatografi lapis tipis merupakan kromaografi yang paling sederhana.



**Gambar 2.18.** Bagan kromatografi lapis tipis

Pada kromatografi lapis tipis, sejumlah kecil sampel ditotolkan pada salah satu ujung pelat yang dilapisi oleh adsorben. Adsorben biasanya berupa lapisan tipis alumina atau silica gel yang mengandung sedikit kalsium sulfat untuk meningkatkan kekuatan lapisan. Pelat kemudian ditempatkan dalam wadah tertutup yang berisi sedikit pelarut atau campuran pelarut sehingga 1-2 cm pelat tenggelam dalam pelarut. Pelarut naik melalui lapisan adsorben karena gaya kapiler dan campuran dalam sampel bergerak dengan kecepatan yang berbeda, tergantung kekuatan interaksinya dengan adsorben. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya pemisahan antara komponen zat yang satu dengan zat yang lain. Tujuan penggunaan KLT antara lain untuk menentukan jumlah komponen dalam sampel, identifikasi sampel, memonitor jalannya reaksi, menentukan efektivitas pemurnian, menentukan kondisi yang sesuai untuk kromatografi kolom, serta memonitor kromatografi kolom.



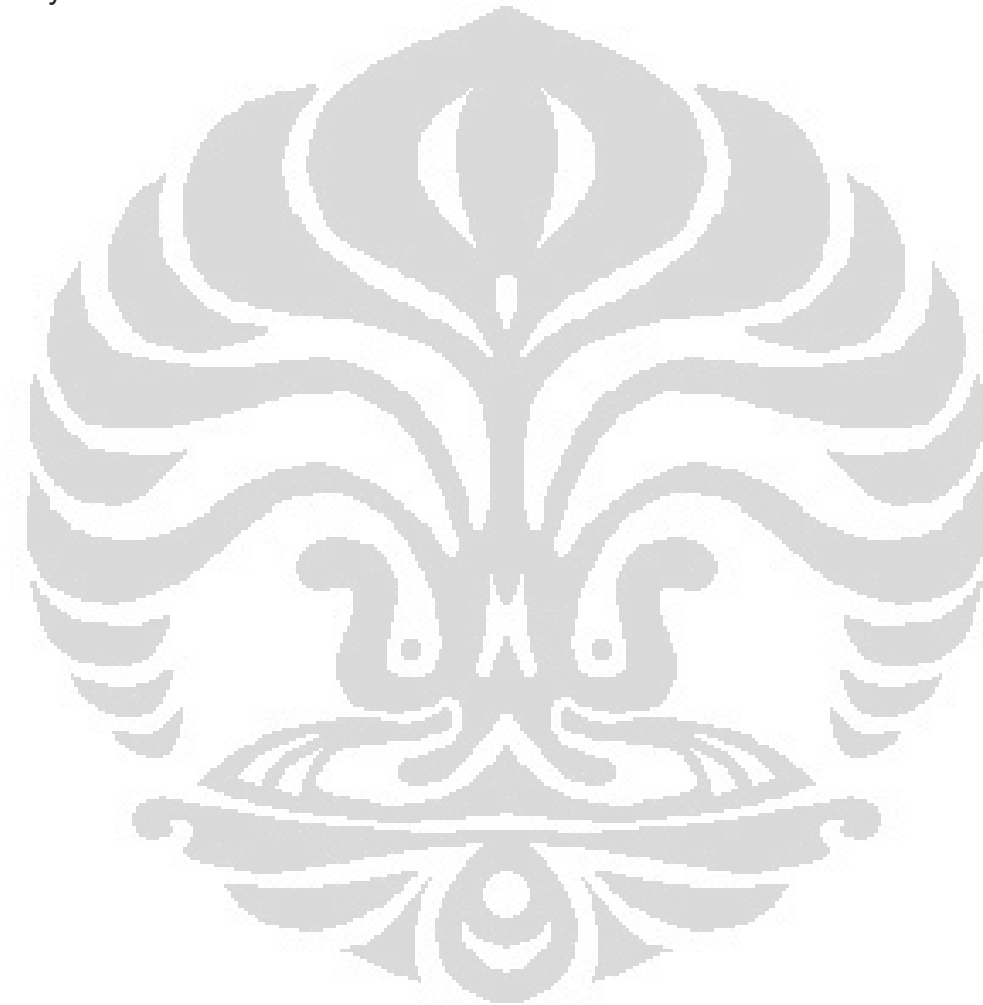
## 2.12 Spektroskopi Inframerah<sup>17, 18</sup>

Spektroskopi inframerah merupakan teknik spektroskopi yang berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi. Spektrom inframerah meliputi panjang gelombang antara 2,5-1,6 $\mu\text{m}$  atau setara dengan bilangan gelombang 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Spektrum inframerah suatu senyawa dapat dengan mudah diperoleh dalam beberapa menit. Sedikit sampel senyawa diletakkan dalam instrumen dengan sumber radiasi inframerah. Spektrometer secara otomatis membaca sejumlah radiasi yang menembus sampel dengan kisaran frekuensi tertentu dan merekam pada kertas berapa persen radiasi yang ditransmisikan. Radiasi yang diserap oleh molekul muncul sebagai pita pada spektrum.

Karena setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa yang berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan yang tepat sama. Dengan membandingkan spektra inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan tersebut lazim dikenal dengan bentuk 'sidik jari' dari dua spektrum inframerah.

Puncak-puncak serapan di daerah sidik jari pada spektrum inframerah merupakan kekhasan untuk setiap senyawa. Daerah sidik jari berada di daerah frekuensi rendah, yaitu dari 700 sampai 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tepat sama maka dalam banyak hal dua senyawa tersebut adalah identik.



## BAB III

### METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini, vanilin senyawa aromatik yang memiliki gugus aldehida dioksidasi menjadi asam vanilat menggunakan oksidator  $\text{Ag}_2\text{O}$  dan  $\text{NaOH}$  berlebih. Asam vanilat hasil oksidasi vanilin kemudian dimurnikan dan dibandingkan dengan asam vanilat standar melalui pengujian dengan kromatografi lapis tipis dan spektroskopi inframerah. Asam vanilat hasil oksidasi kemudian direaksikan dengan maltosa melalui mekanisme esterifikasi Steglich, yaitu dengan menggunakan DCC dan DMAP sebagai aktivator dan katalis, serta menggunakan pelarut aseton. Proses esterifikasi menggunakan refluks pada suhu  $60\text{-}70^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Ester maltovanilat yang dihasilkan diuji dengan kromatografi lapis tipis, spektroskopi inframerah, dan uji antioksidan.

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian antara lain : peralatan gelas, neraca analitis, spatula, corong pisah, labu bulat, cawan penguap, kertas saring, pipet ukur, buret, *hot plate*, pengaduk magnet, *heating mantel*,

kondensor, corong, *rotatory evaporator*, KLT, dan termometer. Instrumen pengukuran yang digunakan adalah FT-IR (Fourier Transform – Infra Red Spektroskopi)

### 3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : vanilin (CV. Setiaguna), NaOH (Lab Organik Kimia UI), AgNO<sub>3</sub> (PT. Merck), NaHCO<sub>3</sub> (Lab Organik Kimia UI), aseton, (PT. Bratachem), etil asetat (PT. Bratachem), maltosa (Lab Organik Kimia UI), DCC (LIPI), DMAP (LIPI), DPPH(LIPI), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lab Organik Kimia UI), petroleum eter (PT. Bratachem), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat (Lab Organik Kimia UI), dan aquades.

## 3.2 Cara Kerja

### 3.2.1 Pembuatan Asam Vanilat

#### 3.2.1.1 Oksidasi vanilin

Sebanyak 3,7147 gram AgNO<sub>3</sub> (22 mmol) dilarutkan dalam 22 mL aquades dan dicampurkan dengan 1,046 gram NaOH (26 mmol) yang telah dilarutkan dalam 10 mL aquades, kemudian diaduk selama 5 menit. Endapan Ag<sub>2</sub>O yang terbentuk disaring, lalu dicuci dengan aquades. Oksidasi basah Ag<sub>2</sub>O ditambahkan 40 mL aquades, 4,1839 gram (104 mmol) pellet NaOH sambil diaduk kuat, kemudian temperaturnya dinaikkan. Ketika temperatur

mencapai 55-60<sup>0</sup>C, 3,044 gram vanilin (20 mmol) dimasukkan dan diaduk kuat selama lebih kurang 10 menit. Setelah itu, campuran disaring dengan kertas saring, dan filtratnya diasamkan dengan asam sulfat pekat sampai terbentuk kristal asam vanilat yang tidak larut lagi. Kristal asam vanilat yang terbentuk disaring lalu dicuci dengan aquades.

#### **3.2.1.2 Ekstraksi Asam Vanilat**

Asam vanilat yang terbentuk dilarutkan dengan etil asetat, dimasukkan ke dalam corong pisah, kemudian ditambahkan air dan etil asetat dengan perbandingan 1:1, setelah itu corong pisah dikocok. Hal ini bertujuan agar asam vanilat yang terbentuk terpisah dari pengotor yang bersifat polar. Fasa air dengan fasa organik dipisahkan. Produk yang terekstrak dalam fasa organik diuapkan sampai pelarutnya habis dan diperoleh kristal asam vanilat yang lebih murni.

#### **3.2.1.3 Uji Kemurnian**

Kristal asam vanilat yang diperoleh diuji dengan KLT menggunakan pelarut pengembang etil asetat dan petroleum eter dengan perbandingan 4:1, kemudian dianalisis dengan menggunakan instrumen FT-IR.

### 3.2.2 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Maltosa

Sebanyak 68,48 mg (0,2 mmol) maltosa dicampur dengan 268,8 mg (1,6 mmol) asam vanilat dengan menggunakan pelarut aseton sebanyak 40 mL serta menggunakan DCC dan DMAP sebagai aktivator dan katalis masing-masing sebanyak 370,8 mg (1,8 mmol) dan 21,99 mg (0,18 mmol). Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu 60-70°C dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

#### 3.2.2.1 Proses Pemurnian Produk

Setelah 24 jam, campuran disaring untuk memisahkan senyawa DCU (disikloheksil urea) kemudian dicuci dengan air. Filtrat kemudian ditambahkan dengan larutan NaHCO<sub>3</sub> sampai pH mendekati 7,0. Filtrat kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi etil asetat lalu dikocok. Campuran dicuci sebanyak 3 kali. Hal ini bertujuan agar ester yang terbentuk terpisah dari pengotor yang bersifat polar. Kemudian fasa organik dipisahkan dari fasa airnya, ditambahkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat, lalu disaring. Setelah disaring, kemudian pelarutnya diuapkan.

#### 3.2.2.2 Uji Kemurnian

Senyawa ester yang dihasilkan diuji dengan KLT menggunakan pelarut pengembang etil asetat dan petroleum eter dengan perbandingan 3:2. Setelah itu, senyawa ester tersebut dianalisis dengan instrumentasi FT-IR.

### 3.2.3 Uji Antioksidan

#### 3.2.3.1 Penyiapan Larutan Pereaksi

Larutan pereaksi adalah larutan 1mM DPPH (39,7 mg dalam 100 mL metanol) yang dibuat baru dan dijaga pada suhu rendah serta terlindung dari cahaya. Larutan sampel dibuat larutan induk 1000 ppm (4 mg/4 mL) dalam pelarut metanol atau air. Variasi konsentrasi sampel yang terukur 50, 100, 200 ppm.

#### 3.2.3.2 Pengukuran Absorbansi Inhibisi Radikal Bebas DPPH

Aktivitas antioksidan dari ekstrak terhadap radikal DPPH diukur menurut metode Hatano et al (1988) dan Yeh-Chen (1995)<sup>19</sup>. Ekstrak (40-200 µg) dalam 4 mL metanol atau aquades ditambahkan DPPH (1 mM, 1mL dalam metanol). Campuran dikocok dan diinkubasi selama 30 menit pada suhu 37<sup>0</sup>C. Serapan yang dihasilkan diukur dengan spektrofotometer pada λ 515 nm. Persen inhibisi sampel dihitung dari perbedaan serapan antara blanko dan sampel. Persentase inhibisi dihitung dengan persamaan :

$$\% \text{ Inhibisi} = \frac{(A_b - A_s)}{A_b} \times 100\%$$

Keterangan :

Ab = Absorban blanko

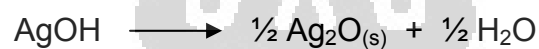
As = Absorban sampel

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Pembuatan Asam Vanilat

Asam vanilat yang digunakan untuk membuat ester maltovanilat berasal dari oksidasi vanilin. Vanilin yang dioksidasi dengan menggunakan metode yang dikembangkan oleh Irwin Pearl (1946)<sup>20</sup>, yaitu dengan menggunakan  $\text{AgNO}_3$  dan  $\text{NaOH}$  berlebih yang dapat menghasilkan  $\text{Ag}_2\text{O}$  sebagai oksidatornya. Reaksinya :<sup>5</sup>

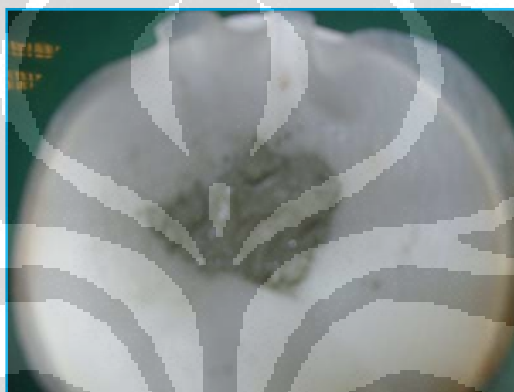


$\text{Ag}_2\text{O}$  merupakan oksidator yang tidak terlalu kuat, tetapi cukup selektif untuk mengoksidasi gugus aldehid karena produk oksidasinya memiliki kemurnian yang cukup tinggi.

Percobaan dimulai dengan melarutkan  $\text{AgNO}_3$  sebanyak 3,7147 gram (22 mmol) dilarutkan dalam 22 mL aquades dan  $\text{NaOH}$  sebanyak 1,046 gram (26 mmol) yang telah dilarutkan dalam 10 mL aquades dalam dua gelas piala yang terpisah. Kedua larutan dicampurkan sedikit demi sedikit dalam satu



gelas piala dan diaduk dengan kuat selama 5 menit agar reaksi berlangsung sempurna. Pencampuran kedua larutan ini menghasilkan endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  yang berwarna coklat kehitaman. Endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  yang terbentuk disaring dan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan zat-zat lain yang bersifat sebagai pengotor.



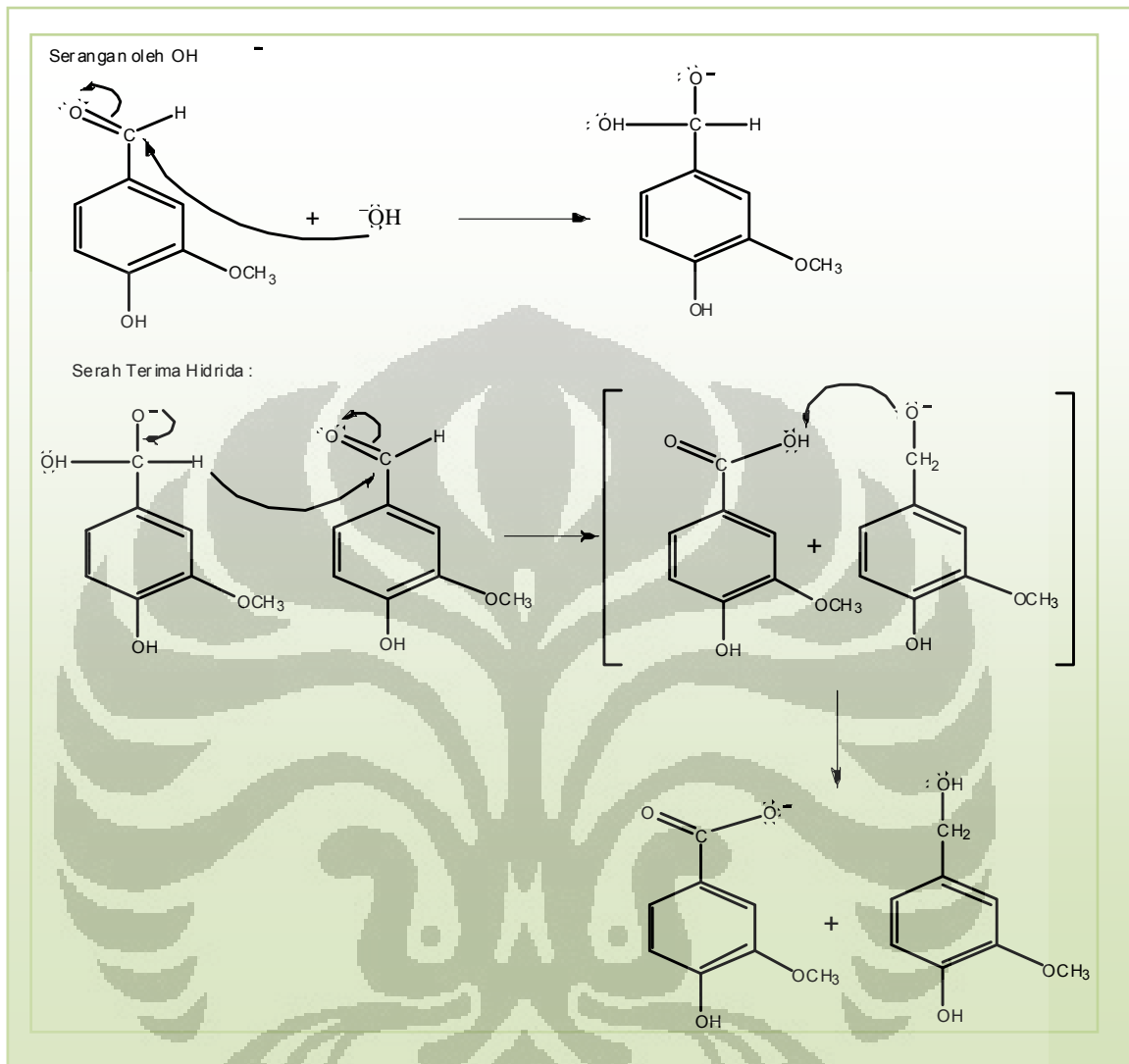
**Gambar 4.1.** Endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$

Endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  yang masih basah dipindahkan ke wadah lain kemudian ditambahkan dengan aquades lebih kurang 40 mL dan NaOH sebanyak 4,1839 gram (104 mmol) sambil diaduk kuat dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah itu, larutan dipanaskan sampai temperaturnya mencapai 55-60<sup>0</sup>C. Saat temperatur yang diinginkan tercapai, sebanyak 3,044 gram vanilin (20 mmol) dimasukkan dan diaduk kuat selama lebih kurang 10 menit. Pada temperatur 55-60<sup>0</sup>C, reaksi oksidasi vanilin menjadi asam vanilat berlangsung secara optimal. Pada temperatur kurang dari 55-60<sup>0</sup>C, reaksi belum berlangsung, sedangkan pada temperatur yang lebih

tinggi, reaksi berlangsung terlalu kuat, sehingga perak yang didapatkan sebagai hasil reduksi  $\text{Ag}_2\text{O}$  dapat teroksidasi kembali.

Pada akhir reaksi ditandai dengan warna endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  coklat kehitaman berubah menjadi putih keperakan karena tereduksi menjadi logam Ag. Reaksi secara keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 2.7.

Endapan perak yang telah terbentuk disaring, penyaringan ini dimaksudkan juga untuk memisahkan endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  yang tidak tereduksi. Setelah penyaringan kemudian filtratnya diasamkan dengan asam sulfat pekat sedikit demi sedikit sampai terbentuk endapan putih yang tidak larut kembali. Penggunaan asam sulfat dengan keberadaan air berfungsi untuk menghidrolisis garam-garam yang terbentuk akibat penggunaan basa NaOH berlebih. Basa NaOH yang digunakan berlebih agar selain dapat bereaksi dengan  $\text{AgNO}_3$  membentuk  $\text{Ag}_2\text{O}$ , juga dapat bereaksi dengan vanilin sesuai dengan reaksi Cannizaro. Hal ini dikarenakan aldehida pada vanilin tidak memiliki hidrogen  $\alpha$ , sehingga dengan adanya larutan hidroksida pekat akan terjadi reaksi disproporsionasi menjadi asam karboksilat dan alkohol. Ion vanilat dari reaksi Cannizaro tersebut bereaksi dengan  $\text{Na}^+$  membentuk natrium vanilat. Oleh karena itu, penambahan asam sulfat akan menghidrolisis natrium vanilat menjadi asam vanilat.



**Gambar 4.2.** Mekanisme reaksi Cannizaro pada vanilin

Endapan putih yang dihasilkan adalah endapan asam vanilat.

Endapan tersebut kemudian disaring, dicuci dengan aquades, kemudian dikeringkan. Endapan yang terbentuk belum cukup murni sehingga masih perlu dilakukan pemurnian lebih lanjut.

## 4.2 Ekstraksi Asam Vanilat

Endapan asam vanilat yang terbentuk dimurnikan dengan cara melarutkannya dalam etil asetat. Penggunaan etil asetat sebagai pelarut asam vanilat dikarenakan toksisitas etil asetat rendah dan harganya murah, serta etil asetat mudah menguap, sehingga pelarut etil asetat mudah dipisahkan dari asam vanilat dengan cara menguapkannya. Asam vanilat yang telah larut diekstraksi dengan penambahan aquades. Pengotor-pengotor yang bersifat polar akan tertarik ke fasa air, sedangkan asam vanilat akan tertarik ke fasa organik. Fasa organik dipisahkan dan diuapkan untuk memperoleh kembali endapan asam vanilat. Asam vanilat yang diperoleh berwarna kuning, memiliki keharuman yang sama dengan vanilin, beratnya 2,8981 gram dengan rendemen sebesar 86,23%.

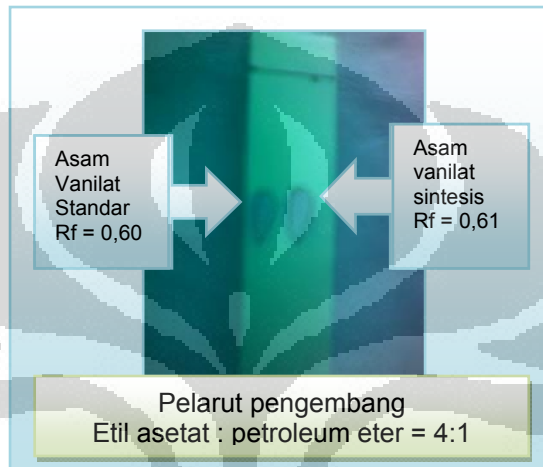


**Gambar 4.3.** Endapan Asam Vanilat

## 4.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat

Asam vanilat hasil oksidasi kemudian diuji dengan KLT dan dibandingkan dengan asam vanilat standar. Pelarut pengembang yang

digunakan adalah etil asetat dan petroleum eter dengan perbandingan 4:1. Spot yang terjadi tidak dapat dilihat pada cahaya lampu biasa, sehingga dibutuhkan lampu ultraviolet pada panjang gelombang 254 nm untuk melihat spot yang terjadi.



**Gambar 4.4.** KLT asam vanilat hasil oksidasi

Spot asam vanilat standar memiliki nilai  $R_f = 0,60$  sedangkan asam vanilat hasil sintesis memiliki nilai  $R_f = 0,61$ . Hasil KLT menunjukkan bahwa oksidasi telah berlangsung dengan cukup baik, hal ini ditandai dengan nilai  $R_f$  antara asam vanilat sintesis dengan asam vanilat standar hampir sama. Selain itu, asam vanilat sintesis memiliki kemurnian yang cukup baik, hal ini ditandai dengan tidak adanya spot lain pada daerah spot asam vanilat sintesis.

#### 4.4 Analisis FT-IR Asam Vanilat

Identifikasi asam vanilat hasil oksidasi dilakukan dengan instrumen FT-IR. Spektrumnya kemudian dibandingkan dengan spektrum FT-IR asam vanilat standar.

Puncak serapan inframerah yang paling karakteristik dalam spektrum asam karboksilat adalah puncak yang sangat lebar antara  $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan oleh vibrasi regang O-H dalam asam karboksilat, dimana gugus -OH dari masing-masing molekul membentuk ikatan hidrogen dengan gugus karbonil C=O sehingga molekul-molekul tersebut membentuk dimer<sup>21</sup>. Lihat Gambar 2.11.

**Tabel 4.1.** Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR asam vanilat standar dengan asam vanilat hasil oksidasi

No	Bilangan gelombang asam vanilat standar ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bilangan gelombang asam vanilat hasil oksidasi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identifikasi gugus fungsi
1	3485,10	3484,40	O-H fenolik
2	1682,00	1681,40	C=O asam karboksilat
3	1597,88	1597,77	$\text{sp}^2$ benzena
4	1298,95	1299,27	C-O asam karboksilat

Asam karboksilat sebagai monomer biasanya memberikan puncak serapan C=O pada  $1760\text{ cm}^{-1}$ . Akan tetapi puncak serapan C=O pada asam vanilat menjadi lebih kecil daripada  $1760\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dikarenakan adanya konjugasi gugus C=O asam karboksilat dengan benzena<sup>22</sup>.

Data FT-IR menunjukkan bahwa antara asam vanilat standar dengan asam vanilat hasil oksidasi vanillin memiliki bilangan gelombang yang hampir sama, hanya terjadi sedikit pergeseran bilangan gelombang. Hal ini disebabkan karena perbedaan kondisi pengukuran dengan alat FT-IR. Hasil pengukuran FT-IR turut menguatkan hasil uji KLT bahwa asam vanilat telah terbentuk melalui reaksi oksidasi ini.

#### **4.5 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Maltosa**

Asam vanilat yang telah terbentuk kemudian direaksikan dengan maltosa untuk membentuk senyawa ester maltovanilat. Esterifikasi asam vanilat dengan maltosa bukanlah reaksi yang mudah. Hal ini dikarenakan *leaving group* yang dimiliki oleh asam vanilat kurang reaktif karena memiliki kebasaan yang kuat. Asam vanilat juga memiliki faktor sterik yang cukup besar sehingga penyerangan pada C karbonil pada asam vanilat sangat sulit<sup>5</sup>. Selain itu juga, esterifikasi maltosa juga harus dilakukan secara seksama karena penggunaan katalis yang sangat asam dapat menyebabkan maltosa terhidrolisis menjadi 2 molekul glukosa. Penggunaan pelarut dalam proses esterifikasi ini juga harus diperhatikan. Pelarut yang digunakan harus

dapat melarutkan maltosa yang bersifat polar dan asam vanilat yang bersifat non polar. Pelarut yang digunakan juga harus bersifat netral karena jika pelarut yang digunakan bersifat asam maupun basa dapat bereaksi dengan katalis maupun dengan asam vanilat. Selain itu juga pelarut yang digunakan memiliki toksisitas yang rendah dan harganya murah. Oleh karena itu dalam percobaan ini, esterifikasi asam vanilat dengan maltosa dilakukan dengan menggunakan katalis DMAP dan menggunakan aktivator DCC untuk mengaktifkan gugus karboksilat asam vanilat. Penggunaan senyawa DCC dan DMAP sebagai aktivator dan katalis dapat membuat kereaktifan suatu asam karboksilat menjadi setara dengan kereaktifan senyawa anhidrida asam karboksilat.<sup>8</sup> Dalam percobaan ini pelarut yang digunakan yaitu aseton karena aseton bersifat semi polar sehingga dapat melarutkan maltosa yang bersifat polar dan asam vanilat yang bersifat non polar. Selain itu juga aseton bersifat netral, toksisitasnya rendah, dan harganya murah. Dengan digunakannya senyawa-senyawa dan pelarut tersebut, ester maltovanilat yang diinginkan dapat terbentuk secara optimal dalam waktu yang singkat.

Senyawa DCC adalah senyawa yang berfungsi mengaktifkan gugus karboksilat menjadi suatu agen pengasilasi yang reaktif. Gugus aktif senyawa ini adalah isourea ( $-N=C=N-$ ) yang mengandung atom pusat karbon yang kekurangan elektron sehingga sangat mudah diserang oleh nukleofilik. Gugus isourea ini sangat reaktif karena mampu memecah ikatan asil-oksigen dan mengubah ikatan rangkap karbon-nitrogen dari isourea menjadi gugus



karbonil yang lebih stabil, sehingga pada akhir reaksi selain terbentuk ester, juga terbentuk DCU (disikloheksilurea) sebagai hasil samping.

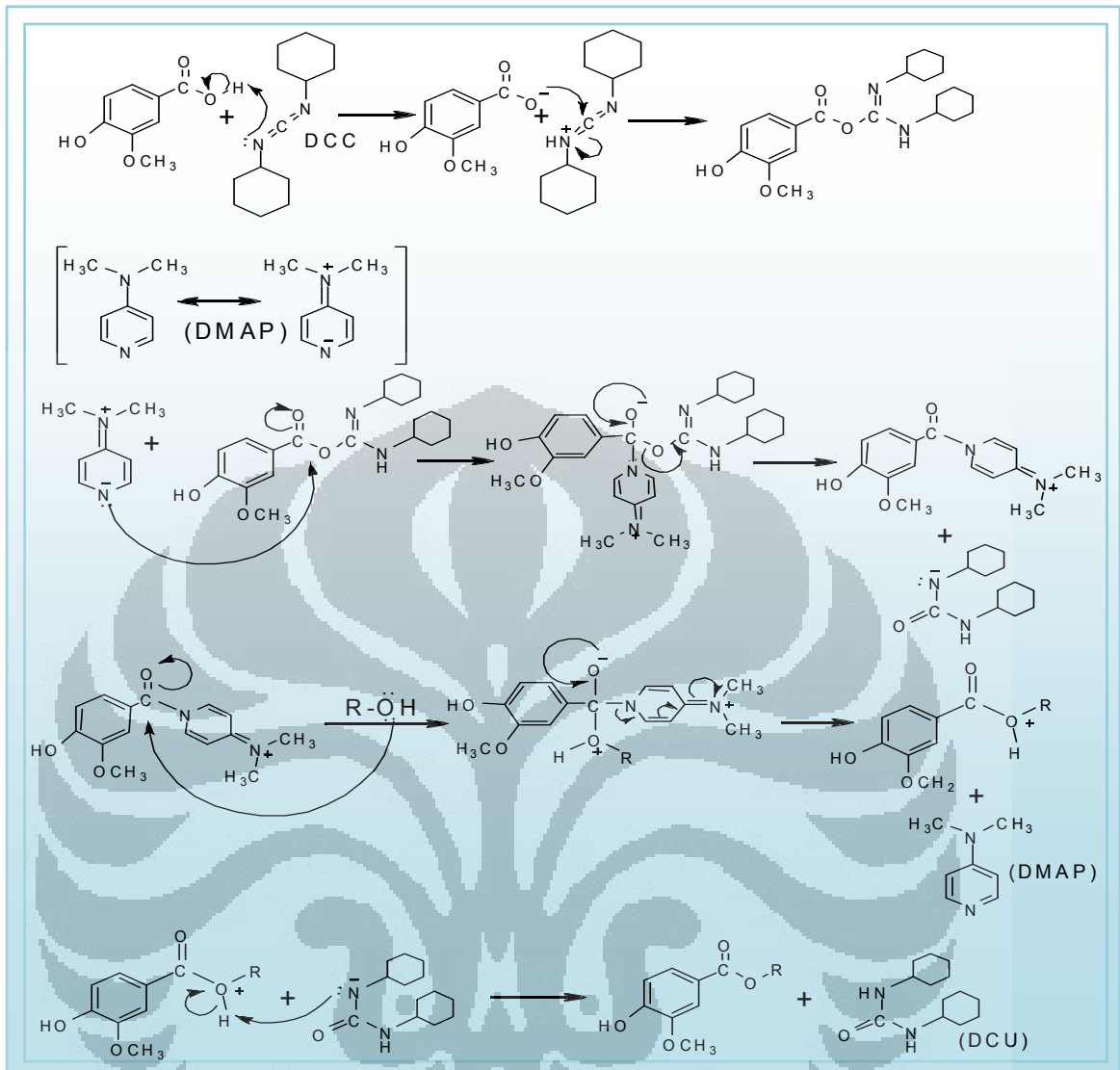
DMAP adalah senyawa yang memiliki efek katalitik yang kuat dan digunakan sebagai katalis nukleofilik. DMAP berfungsi sebagai substituent donor elektron. Mekanisme katalis oleh DMAP melibatkan ion N-asilpiridinium. Penggabungan aktivasi karboksil oleh DCC dan katalis DMAP merupakan suatu metode yang baik untuk mengaktivasi asam karboksilat ketika bereaksi dengan alkohol pada temperatur ruang.

Tahap awal dalam esterifikasi ini adalah melarutkan masing-masing bahan ke dalam pelarut aseton untuk memudahkan proses reaksi. Asam vanilat, DCC, dan DMAP mudah larut dalam aseton, sedangkan maltosa sukar larut dalam aseton, sehingga untuk melarutkan maltosa diperlukan pengadukan yang kuat dan waktu yang lama. Jumlah asam vanilat yang direaksikan sebanyak 268,8 mg (1,6 mmol), DCC sebanyak 370,8 mg (1,8 mmol), DMAP sebanyak 21,99 mg (0,18 mmol), dan maltosa sebanyak 68,48 mg (0,2 mmol). Perbandingan mol maltosa dengan asam vanilat dalam percobaan ini adalah 1:8. Hal ini dimaksudkan agar jumlah asam vanilat yang menggantikan gugus -OH pada maltosa sebanyak 8, sehingga membentuk ester maltootavanilat.

Proses esterifikasi dilakukan menggunakan refluks selama 24 jam. Penggunaan refluks dimaksudkan agar tidak ada zat yang hilang pada saat sistem dipanaskan, khususnya aseton yang merupakan pelarut yang mudah

menguap. Temperatur sistem dijaga pada 60-70<sup>0</sup>C. Hal ini dikarenakan pada temperatur rendah, reaksi esterifikasi berjalan lambat, sedangkan pada temperatur yang lebih tinggi akan mengakibatkan maltosa membentuk karamel sehingga reaksi esterifikasi tidak berjalan sempurna.

Tahap awal mekanisme reaksi dimulai dengan pengambilan atom H pada gugus karboksilat asam vanilat oleh atom nitrogen pada DCC sehingga membentuk ion vanilat. Ion vanilat ini terstabilkan secara resonansi (lihat gambar 2.10). Ion vanilat yang terbentuk kemudian menyerang atom C pada DCC yang kekurangan elektron. Katalis DMAP menyerang atom C karbonil pada senyawa yang terbentuk sehingga menghasilkan suatu senyawa yang memiliki kereaktifan yang hampir sama dengan kereaktifan suatu anhidrida asam karboksilat. Senyawa tersebut kemudian diserang oleh gugus -OH pada maltosa sehingga menghasilkan ester maltovanilat dengan DCU sebagai hasil samping reaksi tersebut.



**Gambar 4.5.** Mekanisme reaksi asam vanilat dengan maltosa melalui mekanisme Steglich

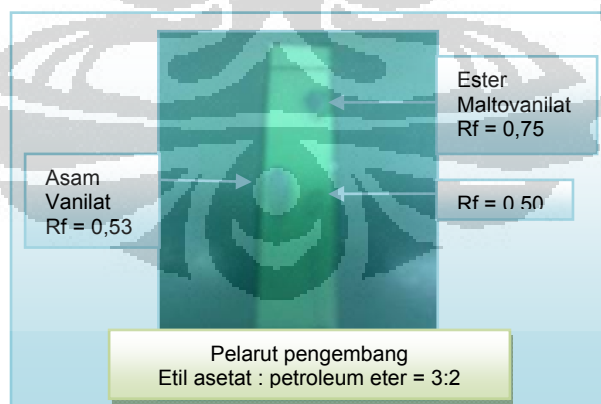
#### 4.6 Proses Pemurnian Ester Maltovanilat

Setelah campuran direaksikan selama 24 jam, campuran disaring sambil dicuci dengan air untuk memisahkan senyawa DCU yang berbentuk bubuk putih dan cukup mengganggu dalam proses pemurnian.



**Gambar 4.6.** DCU (disikloheksilurea)

Filtrat dari hasil penyaringan diuji KLT dengan pelarut pengembang etil asetat : petroleum eter = 3:2 kemudian dibandingkan dengan spot asam vanilat. Dari hasil KLT didapatkan dua spot pada ester, salah satu spot berada jauh diatas spot asam vanilat sedangkan spot yang lainnya hampir sama dengan spot asam vanilat. Ini berarti jumlah asam vanilat yang menggantikan -OH pada maltosa kurang dari 8. Hal ini ditandai dengan masih terdapat asam vanilat pada filtrat.



**Gambar 4.7.** KLT ester maltovanilat sebelum pemurnian

Filtrat yang masih terdapat asam vanilat ditambahkan larutan jenuh  $\text{NaHCO}_3$ .  $\text{NaHCO}_3$  akan bereaksi dengan asam vanilat membentuk natrium vanilat yang mudah larut dalam air. Filtrat kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi etil asetat kemudian dilakukan ekstraksi. Ester maltovanilat akan tertarik ke fasa organik sedangkan natrium vanilat, aseton, DMAP, dan pengotor yang bersifat polar akan tertarik ke fasa air. Setelah ekstraksi dilakukan sebanyak 3 kali, fasa organik dipisahkan dari fasa air, kemudian fasa organik ditambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat untuk menghilangkan sisa air. Setelah disaring, fasa organik kemudian diuapkan untuk memisahkan ester maltovanilat dari etil asetat. Senyawa ester yang dihasilkan berwarna kuning kecoklatan dengan berat 0,2225 gram dan rendemen sebesar 79,84 %.

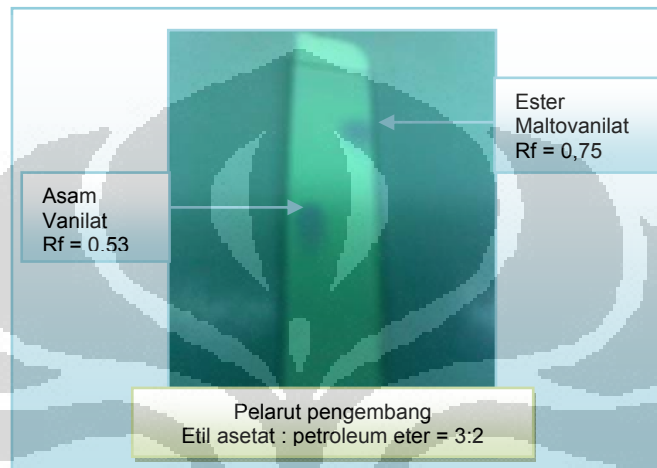


**Gambar 4.8.** Ester maltovanilat

#### **4.7 Uji Kemurnian Ester Maltovanilat**

Setelah didapatkan endapan ester maltovanilat, kemudian diuji dengan KLT untuk mengetahui kemurnian dari ester maltovanilat yang terbentuk. Pelarut pengembang yang digunakan yaitu etil asetat dan petroleum eter

dengan perbandingan 3:2. Dari hasil KLT, pada ester hanya menghasilkan satu spot dengan  $R_f = 0,75$  yang berada jauh diatas asam vanilat ( $R_f = 0,53$ ). Ini berarti bahwa ester maltovanilat yang dihasilkan telah murni.



**Gambar 4.9.** KLT ester maltovanilat setelah pemurnian

#### 4.8 Analisis FT-IR Ester Maltovanilat

Spektrum FT-IR hasil pengukuran digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Spektrum yang dihasilkan berupa puncak serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Identifikasi gugus fungsi dari puncak serapan yang terdapat pada spektrum dapat dilihat pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2.** Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester maltovanilat

No	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identifikasi gugus fungsi
1	3326,61	O-H Hidroksi
2	2929,43	-CH <sub>2</sub> -CH
3	1717,38	C=O Ester
4	1287,73	C-O Ester

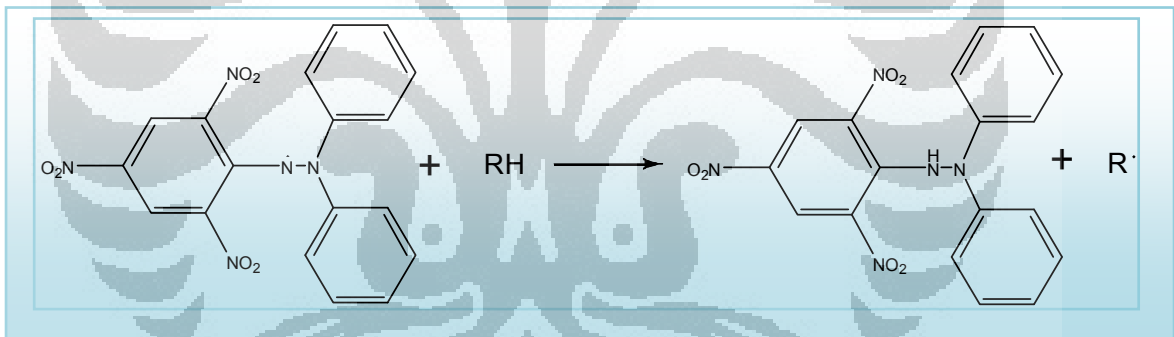
Gugus C=O ester menyerap dalam daerah frekuensi 1735-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Akan tetapi ester maltovanilat yang dihasilkan memiliki puncak serapan C=O ester yang lebih kecil dari 1735-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini dikarenakan adanya konjugasi dari benzena yang berasal dari asam vanilat<sup>22</sup>.

Puncak serapan O-H fenolik maltovanilat yang berasal dari asam vanilat tidak tampak dengan jelas. Hal ini dikarenakan puncak serapan O-H fenolik tertutup dengan puncak serapan dari O-H hidroksi yang berasal dari maltosa.

Dari hasil spektrum FT-IR dapat diketahui bahwa jumlah asam vanilat yang menggantikan gugus -OH kurang dari 8. Hal ini dikarenakan dalam spektrum FT-IR masih terdapat -OH hidroksi yang berasal dari maltosa.

#### 4.9 Uji Aktivitas Antioksidan

Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode *radical scavenger* dengan menggunakan DPPH (1,1-difenil-2-pikril hidrazil). Larutan DPPH memberikan warna biru keunguan dengan absorbansi maksimumnya 515 nm. DPPH akan bereaksi dengan senyawa antioksidan yang merupakan donor hidrogen. Ditangkapnya radikal bebas senyawa DPPH membentuk senyawa DPPH yang tereduksi menyebabkan penurunan warna biru keunguan. Tingkat penurunan warna ini menandakan adanya kemampuan aktivitas antioksidan. Adapun mekanismenya sebagai berikut :



**Gambar 4.10.** Mekanisme *radical scavenger* terhadap DPPH

Endapan maltovanilat yang dihasilkan dari sintesis diuji aktivitas antioksidannya dengan variasi konsentrasi 200 ppm, 100 ppm, dan 50 ppm. Penambahan endapan maltovanilat pada larutan DPPH dalam metanol selanjutnya diamati setelah 30 menit. Dari data hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi senyawa yang ditambahkan ke dalam larutan DPPH, maka semakin besar penurunan intensitas warna dari larutan



DPPH tersebut sebagai *radical scavenger*. Hasil pengukuran uji aktivitas antioksidan dapat dilihat pada Tabel 4.3.

**Tabel 4.3.** Hasil pengukuran uji aktivitas antioksidan maltovanilat

No	Konsentrasi (ppm)	% Inhibisi	IC <sub>50</sub>
1	200	10,582	939,66
2	100	6,349	
3	50	2,315	

IC<sub>50</sub> didapatkan dengan membuat kurva konsentrasi maltovanilat sebagai variabel x dan %Inhibisi sebagai variabel y. Persamaan garis yang didapatkan kemudian digunakan dalam perhitungan IC<sub>50</sub> dengan memasukkan nilai 50 pada variabel y sehingga didapatkan nilai x yang merupakan nilai dari IC<sub>50</sub> senyawa ester maltovanilat.

Dari data hasil pengukuran uji aktivitas antioksidan bahwa senyawa maltovanilat hasil sintesis memiliki nilai IC<sub>50</sub> sebesar 939,66 ppm. Hal ini berarti untuk memadamkan 50% suatu radikal bebas, diperlukan senyawa maltovanilat sebesar 939,66 ppm. Hasil ini membuktikan bahwa senyawa ester maltovanilat hasil sintesis memiliki kemampuan sebagai antioksidan.

Asam vanilat sebagai bahan untuk membuat ester maltovanilat memiliki nilai IC<sub>50</sub> sebesar 379,850 ppm. Secara teori, nilai IC<sub>50</sub> ester maltovanilat lebih kecil dibandingkan dengan asam vanilat karena jumlah

gugus fenolik pada ester maltovanilat lebih banyak daripada asam vanilat. Namun dalam percobaan ternyata hasil yang didapatkan bahwa  $IC_{50}$  ester maltovanilat lebih besar dibandingkan dengan asam vanilat. Hal ini dikarenakan pada sintesis ester maltovanilat melalui mekanisme Steglich menghasilkan DCC yang sangat sulit dipisahkan dari ester maltovanilat. Adanya DCC dan pengotor-pengotor yang masih terdapat pada ester maltovanilat menghalangi gugus fenolik pada ester maltovanilat dalam menangkap radikal bebas sehingga proses peredaman radikal bebas tidak berjalan maksimal. Selain itu ada kemungkinan DCC dan pengotor-pengotor lain yang sulit dipisahkan dari ester maltovanilat memiliki kemampuan untuk mengaktifkan radikal bebas sehingga mengurangi kemampuan antioksidan dari ester maltovanilat.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian maka dapat disimpulkan :

- a. Asam vanilat yang diperoleh dari oksidasi menggunakan  $\text{AgNO}_3$  dan  $\text{NaOH}$  berlebih memiliki rendemen sebesar 86,23%.
- b. Esterifikasi maltosa dengan asam vanilat melalui mekanisme Steglich dengan pelarut aseton menghasilkan rendemen yang cukup besar.
- c. Jumlah asam vanilat yang menggantikan gugus  $-\text{OH}$  pada maltosa kurang dari 8 dengan rendemen 79,84 %.
- d. Aktivitas antioksidan ester maltovanilat memiliki  $\text{IC}_{50}$  sebesar 939,66 ppm

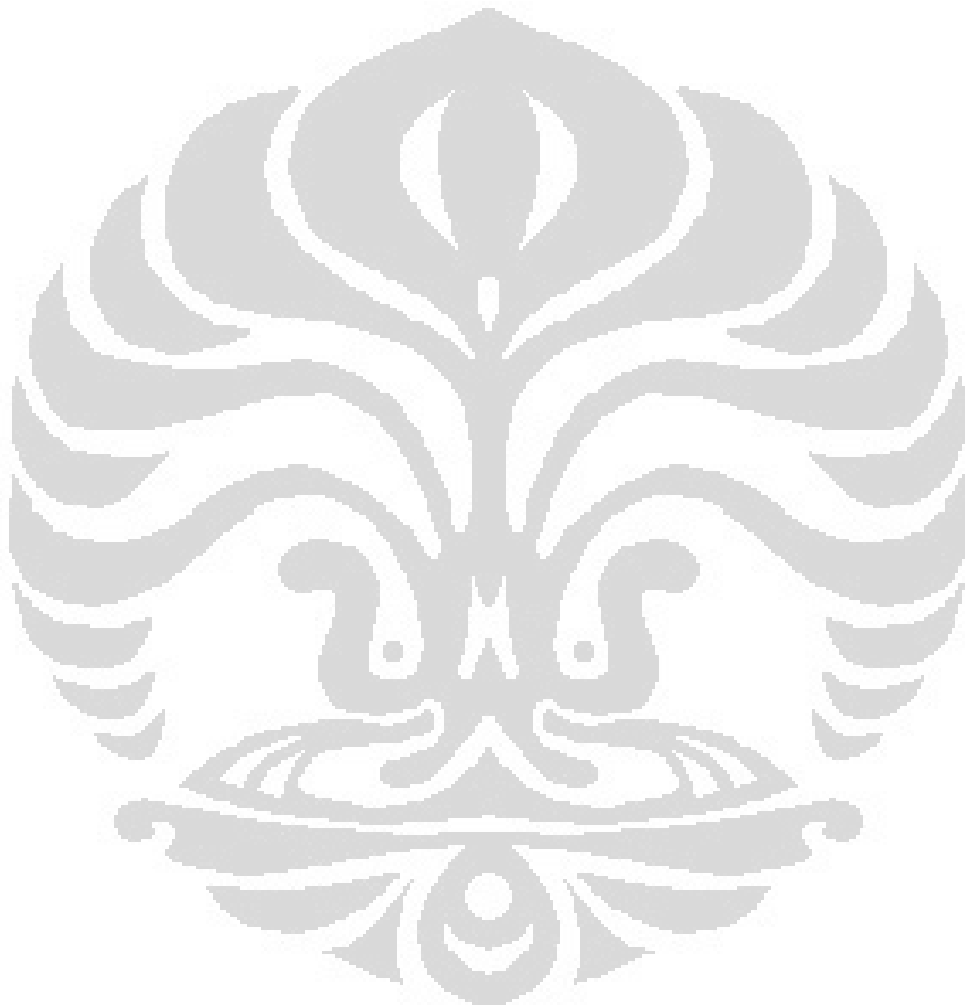
#### 5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya disarankan :

- a. Mencari kondisi optimum reaksi esterifikasi asam vanilat dengan maltosa agar dihasilkan rendemen ester maltovanilat yang lebih baik.
- b. Melakukan uji identifikasi dengan menggunakan spectrometer massa untuk mengetahui jumlah asam vanilat yang menggantikan gugus  $-\text{OH}$

pada maltosa, serta menggunakan NMR untuk mengetahui letak gugus –OH yang digantikan.

- c. Melakukan uji toksisitas terhadap senyawa ester maltovanilat yang dihasilkan.

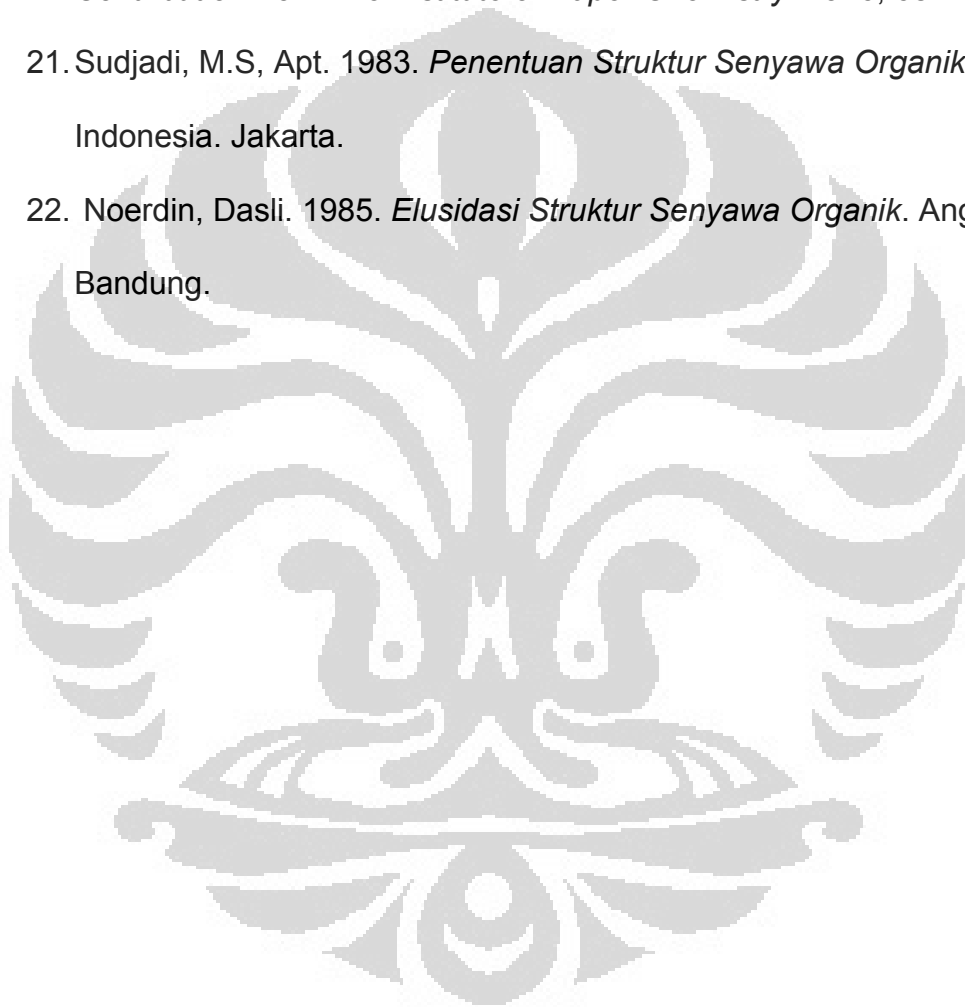


## DAFTAR PUSTAKA

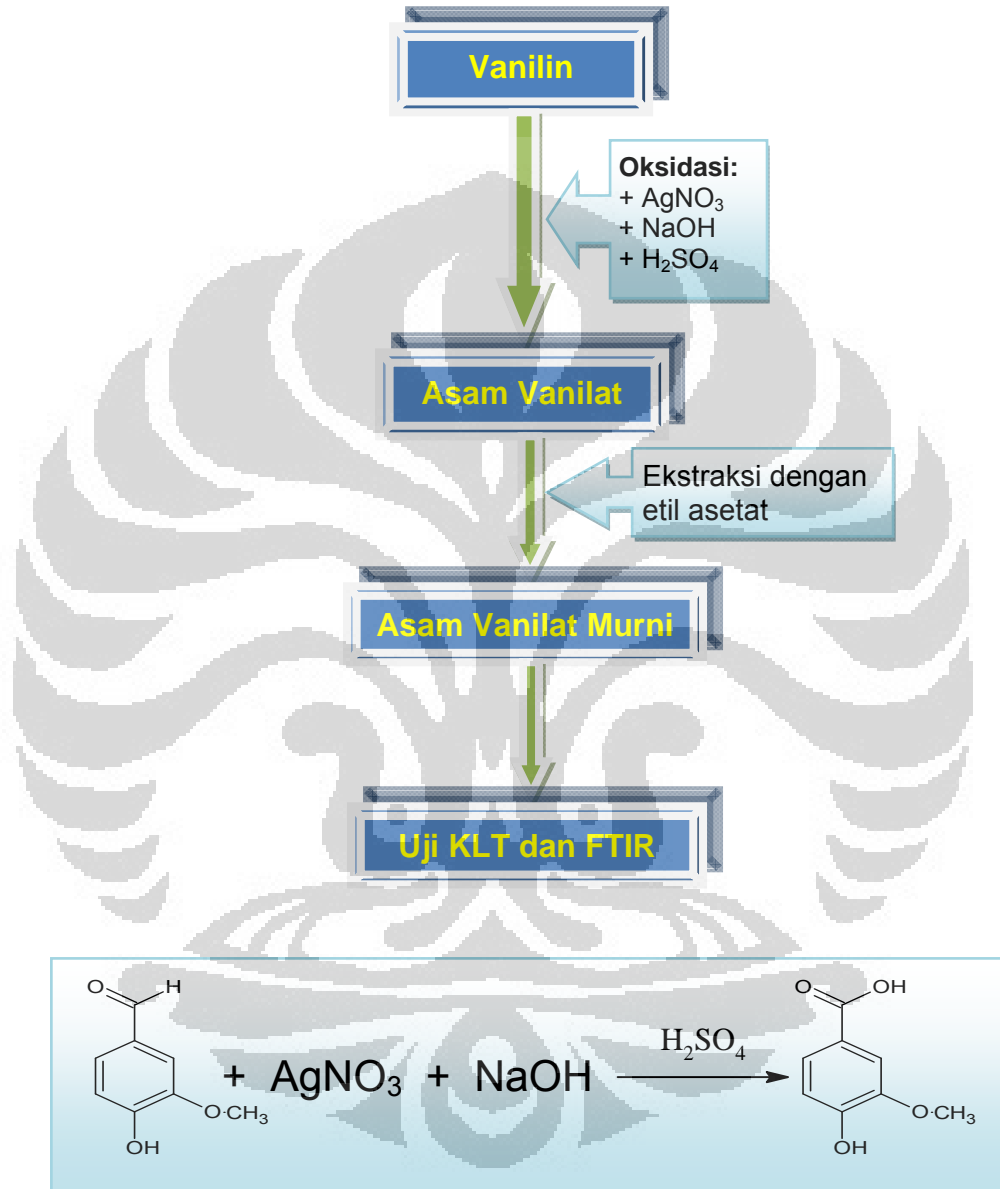
1. Fessenden, R, J.; Fessenden, J, S. 1986. *Kimia Organik*. Jilid 2. Erlangga, Jakarta.
2. Hart, H.; Craine, L, E.; Hart, D, J. 2003. *Kimia Organik: Suatu Kuliah Singkat*. Erlangga, Jakarta.
3. Vanilin. <http://wikipedia.org/wiki/vanilin>. 7 Januari 2008 pk 11.45.
4. Nurulita, Intan. 2007. *Sintesa Ester Glukovanilat dari Vanillin*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
5. Hawa, Siti. 2007. *Studi Sintesis Ester Sukrovanilat dari Sukrosa dan Vanillin yang Telah Dioksidasi (Asam Vanilat)*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Vanillic acid. <http://wikipedia.org/wiki/vanillicacid>. 7 Januari 2008 pk 11.40.
7. Fieser & Fieser. 1967. *Reagents for Organic Synthesis*, vol 1. Elvisier Publishing Company.
8. Steglich Esterification. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/steglich-esterification>. 5 Mei 2008, pkl 21.00

9. Potier, P.; Maccario, V.; Giudicelli, M. B.; Queneau, Y.; Dangles, O. Gallic Ester of Sucrose as a New Class of Antioxidants. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 3387-3390.
10. N, N'- Dicyclohexylcarbodiimide. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dicyclohexylcarbodiimide&redirect=no>. 6 Mei 2008 pk 10.20.
11. 4- Dimethylaminopyridine. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=DMAP&redirect=no>. 6 Mei 2008 pk 10.45.
12. Trilaksani. *Antioksidan: Jenis, Sumber, Mekanisme Kerja dan Peran Terhadap Kesehatan*. [http://rudyet.tripod.com/sem2\\_023](http://rudyet.tripod.com/sem2_023). 8 Juni 2008 pk 11.15.
13. Shahidi, F. M. Naczki. 1995. *Food Phenolics*. Technomic pub. Co. Inc. Iansester Basel.
14. Winarno, FG. 1984. *Kimia Pangan dan Gizi*. Penerbit PT. Gramedia, Jakarta.
15. Kromatografi Lapis Tipis. <http://chem-is-try.org/belajaronline/kromatografilapistipis>. 7 Januari 2008 pk 11.15
16. Padmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi*. Terj. dari *Introduction to Chromatography*, oleh Griffer, Roy, J.; Bobbitt, James, M.; Schwarting, Arthur, E. Penerbit ITB, Bandung.
17. Sastrohamidjojo, Hardjono. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty, Yogyakarta.
18. Spektrofotometri Infra Merah. <http://chem-is-try.org/artikel/spektrofotometriinframerah>. 7 Januari 2008 pk 10.44.

19. Yen, Gow-Chin, and Jun-Yi Wu. 1999. Antioxidants and radical scavenging properties of extracts from Ganoderma Tsugae. *J. of Food Chem.* 65 : 375-379.
20. Pearl, Irwin, A. Reaction of Vanillin and Its Derived Compounds. *Contribution from The Institute of Paper Chemistry.* 1946, 68:1100.
21. Sudjadi, M.S, Apt. 1983. *Penentuan Struktur Senyawa Organik.* Ghalia Indonesia. Jakarta.
22. Noerdin, Dasli. 1985. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik.* Angkasa. Bandung.



## Pembuatan Asam vanilat



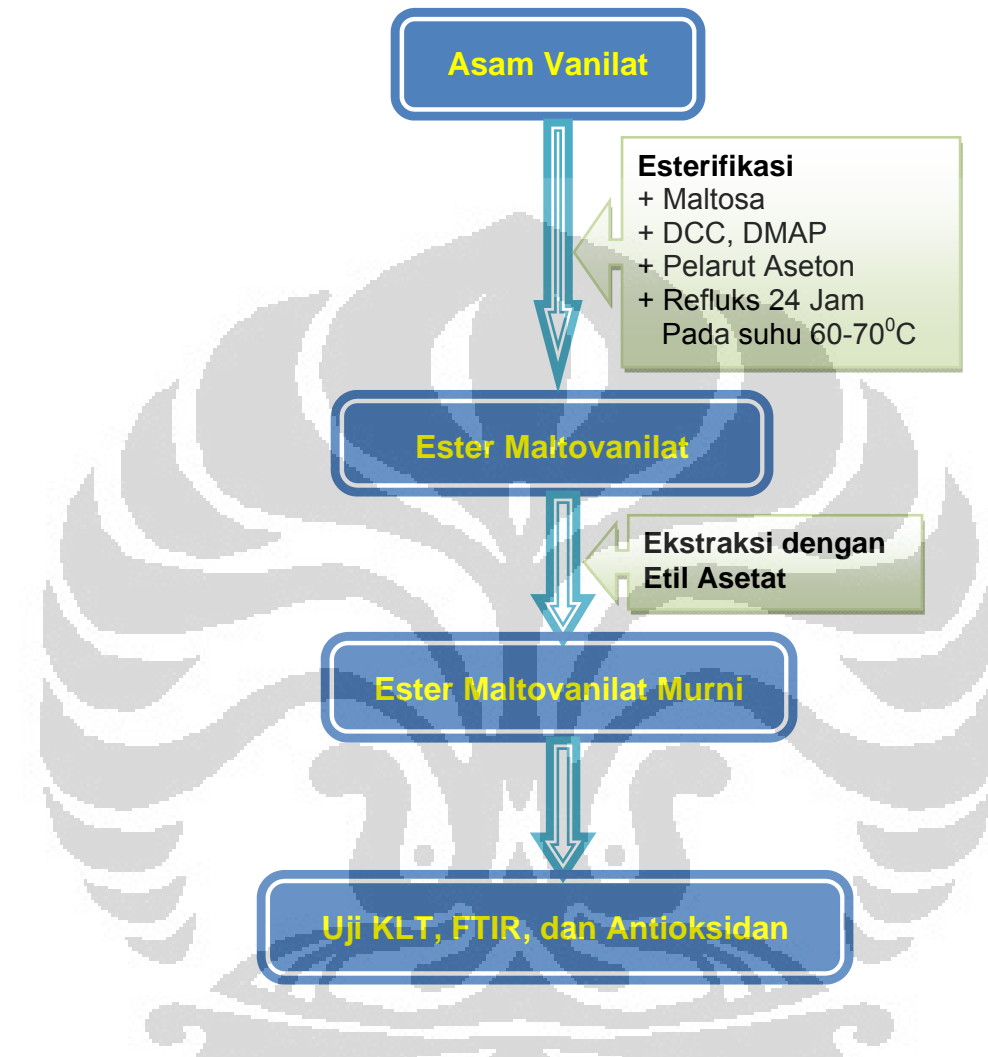
3,044 g	3,7147 g	5,2299 g	3,3608 g
20 mmol	22 mmol	130 mmol	20 mmol

Berat asam vanilat percobaan = 2,8981 g  
 Berat asam vanilat teoritis = 3,3608 g

Rendemen yang diperoleh :  $\frac{2,8981}{3,3608} \times 100\% = 86,23\%$



### Pembuatan Ester Maltovanilat

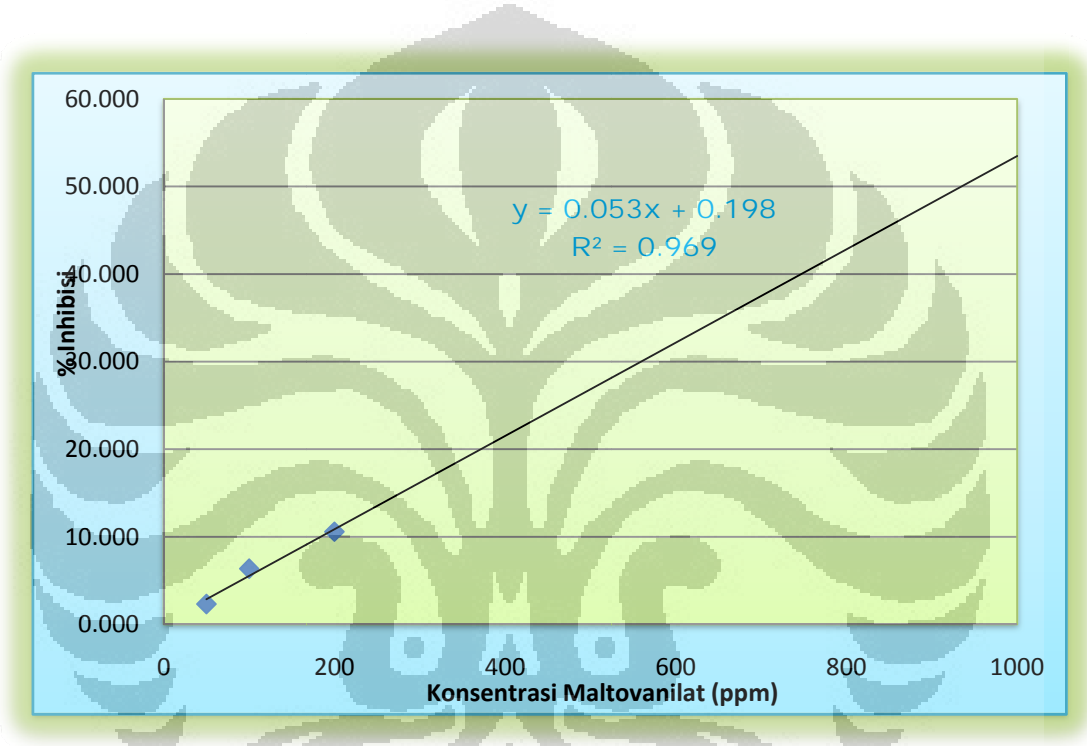


Berat Ester Percobaan = 222,5 mg  
 Berat Ester Teoritis = 278,68 mg

$$\text{Rendemen} : \frac{222,5}{278,68} \times 100\% = 79,84\%$$

**Perhitungan Uji Aktivitas Antioksidan Maltovanilat**

Kurva Konsentrasi Maltovanilat Vs % Inhibisi



Persamaan garis :  $y = 0,053x + 0,198$

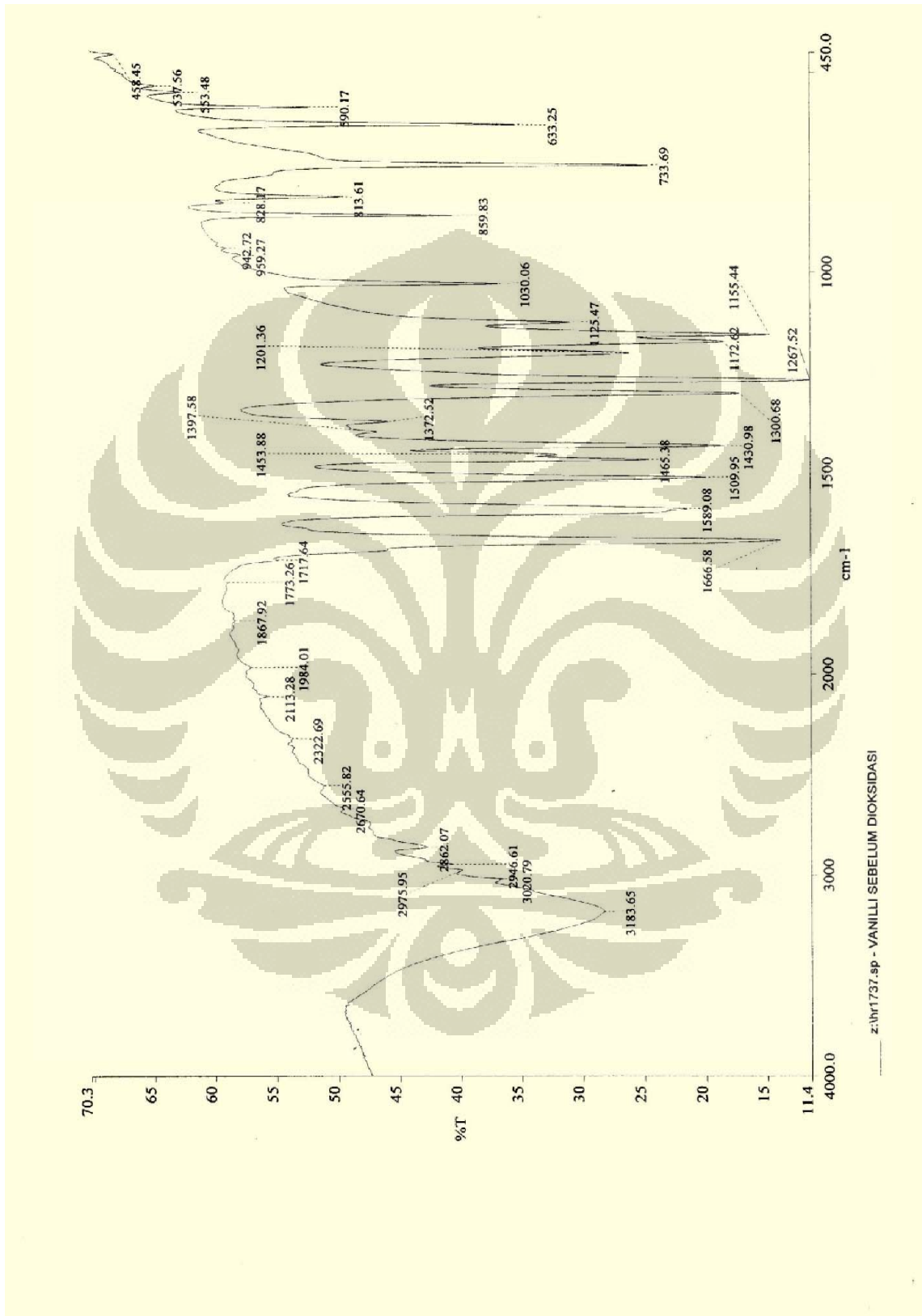
Perhitungan  $IC_{50}$  :  $y = 50$

$$50 = 0,053x + 0,198$$

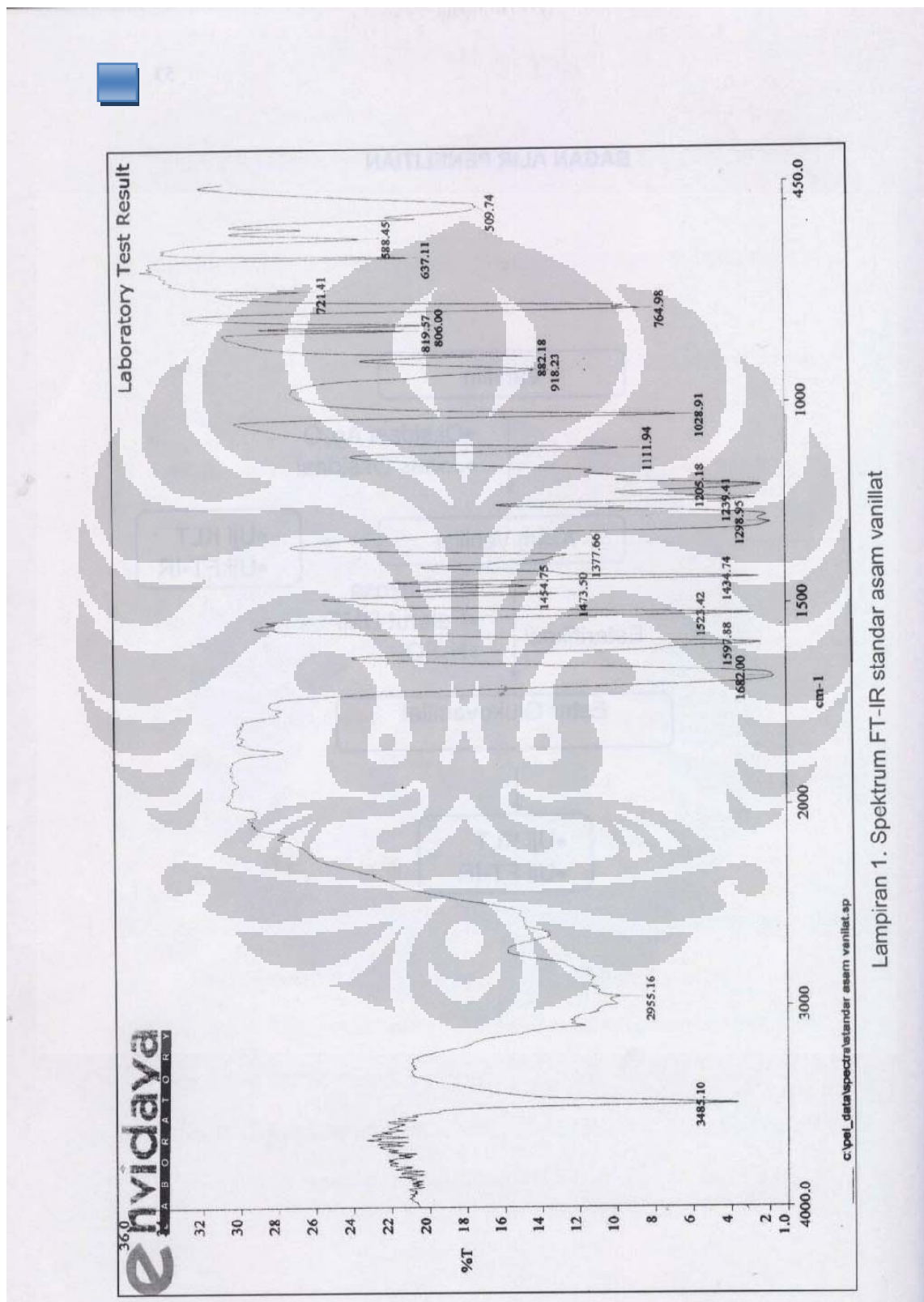
$$0,053x = 49,502$$

$$x = 939,66$$

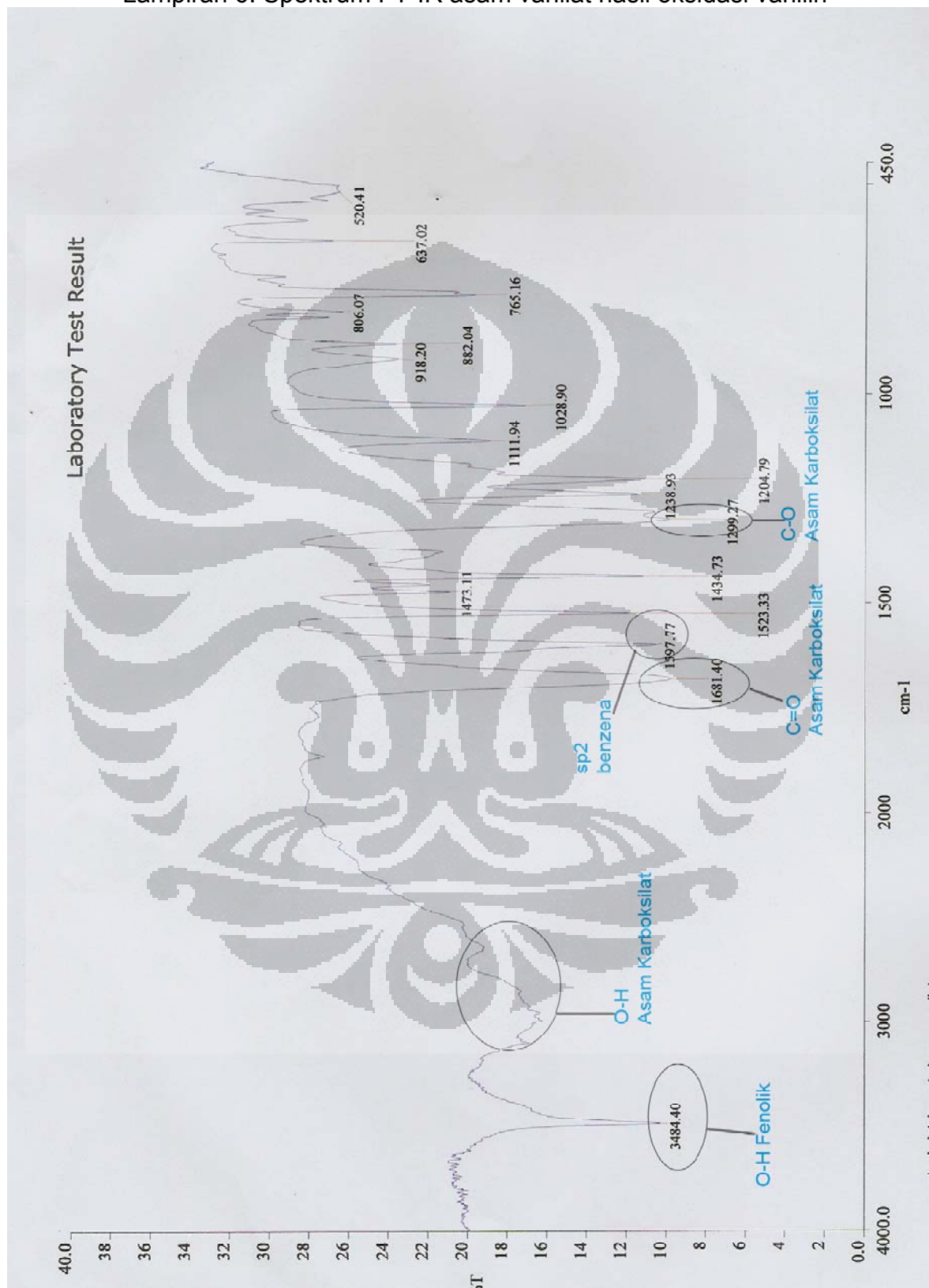
Lampiran 4. Spektrum FT-IR Vanilin



Lampiran 5. Spektrum FT-IR asam vanilat standar



Lampiran 6. Spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi vanilin



Lampiran 7. Spektrum FT-IR maltovanilat hasil sintesis dari maltosa dengan asam vanilat

